

---

# Wechselwirkung hochgeladener Ionen mit Oberflächen

---

von der  
Fakultät für Physik  
der  
Universität Duisburg-Essen

The logo of the University of Duisburg-Essen, featuring the text "UNIVERSITÄT DUISBURG ESSEN" in white capital letters on a dark blue rectangular background.

UNIVERSITÄT  
DUISBURG  
ESSEN

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktor der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)  
genehmigte

Dissertation  
von  
Thorsten Peters

Datum der Disputation: 18. Februar 2010

Gutachter:

Prof. Dr. Marika Schleberger

Prof. Dr. Friedrich Aumayr

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1. Hochgeladene Ionen . . . . .	3
2.2. Oberflächen . . . . .	7
2.3. Hochgeladene Ionen vor und an Oberflächen . . . . .	8
2.3.1. Wechselwirkung aufgrund der kinetischen Energie des Ions . . . . .	10
2.3.2. Wechselwirkung aufgrund der potenziellen Energie des Ions . . . . .	16
2.4. Definition einer Elektronentemperatur . . . . .	24
<b>3. Experiment</b>	<b>31</b>
3.1. Einige Überlegungen zum Experiment . . . . .	31
3.2. Die Ionen im Experiment . . . . .	32
3.3. Die experimentellen Aufbauten in Caen und in Wien . . . . .	34
3.3.1. Die Elektronen-Zyklotron-Resonanz-Quelle: ECRIS . . . . .	34
3.3.2. Das Experiment am GANIL in Caen . . . . .	35
3.3.3. Das Experiment an der TU Wien . . . . .	38
3.4. Die beschossenen Proben . . . . .	40
3.4.1. Isolatoren . . . . .	40
3.4.2. Graphen . . . . .	42
3.4.3. MIMs . . . . .	43
<b>4. Ergebnisse der Experimente und deren Diskussion</b>	<b>61</b>
4.1. Wechselwirkung hochgeladener Ionen mit Isolatoroberflächen . . . . .	61
4.1.1. Langsame hochgeladene Ionen als Projektil . . . . .	62
4.1.2. Schnelle hochgeladene Ionen als Projektil . . . . .	70
4.2. Wechselwirkung hochgeladener Ionen mit Metalloberflächen . . . . .	81
4.2.1. Vorüberlegungen . . . . .	82
4.2.2. Ergebnisse der MIM-Bestrahlungen . . . . .	83
4.2.3. Abschätzung einer Elektronentemperatur nach HCI-Einschlag . . . . .	95
<b>5. Fazit der Experimente und Ergebnisse</b>	<b>107</b>
5.1. Was gezeigt werden konnte . . . . .	107

---

5.2. Was noch zu untersuchen ist . . . . .	109
<b>6. Die Beamline in Duisburg</b>	<b>111</b>
6.1. Anforderungen an die Beamline . . . . .	111
6.1.1. Physikalische Anforderungen . . . . .	111
6.1.2. Technische Anforderungen . . . . .	112
6.2. EBIT . . . . .	113
6.3. Die Beamline . . . . .	114
6.3.1. Simulation der Beamline . . . . .	116
6.3.2. Die ionenoptischen Elemente der Beamline . . . . .	117
6.4. Zeitlicher Ablaufplan . . . . .	126
<b>A. Die Dresden-EBIT</b>	<b>129</b>
<b>B. Das Vakuumsystem der HICS-Beamline</b>	<b>133</b>
<b>C. Verwendete Geräte</b>	<b>135</b>
C.1. Geräte, die an oder in der Beamline verbaut wurden . . . . .	135
C.1.1. Der Ablenkmagnet . . . . .	135
C.1.2. Der HV-Schalter des Ionenfahrstuhls . . . . .	137
C.1.3. Der Röntgendetektor . . . . .	137
C.2. Strommessung . . . . .	138
C.2.1. Der Potenziostat . . . . .	138
C.2.2. Der Stromverstärker . . . . .	139
Referenzen . . . . .	159
Dankeschön! . . . . .	162



## Ein Lob der Schraube von Eugen Roth

Ein Mensch, der selber nicht geschraubt,  
hat auch sein Leben lang geglaubt,  
daß eine Redensart wohl bloß,  
„bei dem sei eine Schraube los“.

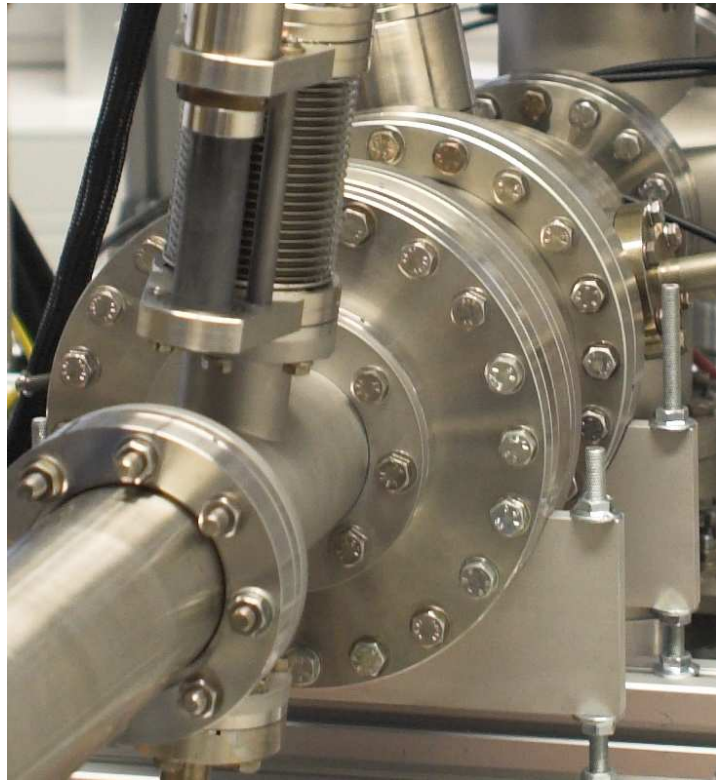
Doch plötzlich mitten in der Nacht,  
hat tief er drüber nachgedacht.  
Und Schrecken riß ihn aus dem Dösen:  
wie, wenn sich alle Schrauben lösen?  
Ist's nicht die Schraube, die die Welt  
im Innersten zusammenhält  
und in der Zeit der Technik jetzt  
das geist'ge Band sogar ersetzt?  
Und noch viel mehr muß ihn erschüttern,  
wie ist's erst mit den Schraubenmüttern?

Der Mensch, in dies Problem verirrt,  
wird selbst verschoben und verwirrt  
und stellt sich vor in seinem Wahn,  
wie Auto, Schiff und Eisenbahn,  
Flugzeuge, ja selbst Flugzeughallen  
mit einem Schlage jäh zerfallen,  
wie alle Arten von Maschinen  
von den gewaltigen Turbinen  
bis zu den feinsten Apparaten  
im Nu aus ihrer Bahn geraten;  
selbst Uhren, Mikroskope - kurz  
wie im gewaltigen Höllensturz  
der Menschheit klug durchdachte Werke  
verlieren ihre Götterstärke.

Der Mensch, der Schrauben nie bezogen,  
greift anderntags zu Katalogen,  
darin er sieht, daß es unglaublich,  
was alles hergestellt wird schraublich;

Sechskantschrauben, Zylinderschrauben,  
Kreuzschlitzschrauben, Paß - Schrauben,  
Bügelschrauben, Linsensenkschrauben und  
Flügelschrauben; der Hohlkopf selbst ist hier von Wert,  
der niedre Kopf ist noch begehrt.

Der Mensch erkennt: es sieht der Blinde,  
daß Windung alles überwinde  
und daß, wer sonst „Geschraubtes“ haßt,  
hoch lobt die Schraube, wenn sie paßt!



Ohne Schrauben gäbe es keine hochgeladenen Ionen auf der Erde. Die Anzahl der Schrauben, welche im Rahmen dieser Doktorarbeit angezogen und manchmal auch wieder gelöst wurden, hat niemand gezählt. Es dürften weit mehr als eintausend, vielleicht sogar tausende sein.

# 1. Einleitung

Hochgeladene Ionen (in dieser Arbeit mit HCI als Abkürzung für den englischen Ausdruck *highly charged ions* bezeichnet) sind eine exotische Spezies in der uns umgebenden Welt. In den Weiten unseres Universums existieren diese Ionen in den thermonuklearen Plasmen brennender Sterne, wie z.B. unsere Sonne [1]. Auf der Erde kommen HCI nicht auf natürliche Weise vor, sondern sind stets das Werk von Mensch und Maschine.

HCI–  
hochgeladene  
Ionen

Wozu werden dann diese besonderen Ionen erzeugt? Zunächst sind die HCI selber Gegenstand der Forschung und bieten im Bereich der Atomphysik eine ganze Reihe von Möglichkeiten zur Untersuchung atomarer Strukturen. Ein weiteres Forschungsgebiet, in dem sich hochgeladene Ionen finden, ist die Verwendung als Projektile in Beschleunigern. Durch den hohen Ladungszustand multipliziert sich die Geschwindigkeit der beschleunigten Ionen entsprechend der Ladung. Für identische Beschleunigungsspannungen oder -magnetfelder werden höhere Geschwindigkeiten erreicht [2]. Nur so können diese Ionen als Projektile auf Energien beschleunigt werden, die es erlauben die Kerne so weit anzunähern, dass es zu Kernreaktionen kommt. Ergebnisse dieser Experimente sind weitere Erkenntnisse über den Aufbau der Materie und die Schaffung instabiler Elemente und Isotope, die es sonst nicht auf der Erde geben würde. Der experimentelle Aufwand für solche Beschleuniger ist allerdings enorm und deswegen ist es auch nur an einigen wenigen Instituten weltweit möglich, diese Art von Experimenten durchzuführen.

warum HCI?

Eine große Rolle spielen HCI auch in der thermonuklearen Fusion, die als mögliche Form der Stromerzeugung in Zukunft von Interesse ist [3]. Die Ionen werden hier nicht ihrer selbst wegen erzeugt, sondern entstehen bei den auftretenden extrem hohen Temperaturen des im Reaktor eingeschlossenen Plasmas. Dabei tritt das Problem auf, dass diese Ionen mit der Wand des Reaktors wechselwirken und dauerhaft Schäden verursachen. Die Vermeidung oder Minimierung dieser Schäden ist aktuell Gegenstand der Forschung.

Eigenschaften  
&  
Anwendungen

Ebenfalls interessant sind die hochgeladenen Ionen als kleine Werkzeuge mit einzigartigen Eigenschaften. Ihre Wechselwirkung mit Materie erlaubt Anwendungen im Bereich der Untersuchung von Materie, der Nanostrukturierung und der Tumorthherapie.

Eine umfassende Übersicht über die Eigenschaften und Möglichkeiten der Physik langsamer hochgeladener Ionen findet sich in [4].

#### HCI & Oberflächen

Jeder Wechselwirkung zwischen HCI und Oberflächen (jedes HCI trifft zuallererst immer auf eine Oberfläche bei der Wechselwirkung mit Materie) gemein ist die Dissipation der Energie des Ions. Sie ist die Ursache einer jeden Wechselwirkung. Aufgrund der Energieerhaltung kann die Energie nicht verloren gehen, sondern nur von einem Zustand in einen anderen übergehen. Verglichen mit der hohen kinetischen und potenziellen Energie eines hochgeladenen Ions, befinden sich alle Atome und Elektronen an der Oberfläche und darunter in oder nahe ihrem Grundzustand, d.h. energetisch niedrigst möglichen Zustand. Bei der Wechselwirkung wird Energie vom Ion auf Elektronen und Atome übertragen. Das HCI verliert nach und nach seine Energie und regt dadurch die Elektronen und Atome derart an, sodass diese wiederum mit anderen Teilchen wechselwirken. Denkbar ist auch eine Umwandlung der Energie in elektromagnetische Strahlung. Am Einschlagsort des Ions entsteht so ein Bereich, in welchem sich Teilchen in Energiezuständen befinden, die weit über ihrem Grundzustand liegen. Die Energieumwandlungen laufen sehr schnell ab in einem kleinen Bereich an und unter der Oberfläche und sind nie isoliert zu beobachten, sondern treten stets in ihrer Gesamtheit auf. Die Ion-Oberflächen-Wechselwirkung stellt damit einen komplexen Vorgang dar, der trotz intensiver Erforschung in den letzten Jahrzehnten noch viele Vorgänge unverstanden lässt.

All die Wechselwirkungen setzten sich so lange fort, bis alle Teilchen, inklusive des Ions, miteinander in einem thermischen Gleichgewicht sind, sodass keine weiteren Energieumwandlungen möglich sind. Obwohl sich alle Teilchen wieder in einem Zustand der relativen Ruhe befinden, kann der Festkörper eine erhebliche Änderung erfahren haben. Insbesondere Isolatoren zeigen dauerhafte Veränderungen nach dem Beschuss mit Ionen. Elektrisch leitende Materialien zeigen sich weniger anfällig für dauerhafte Veränderungen. Allerdings muss auch hier die gleiche Energie dissipiert werden, als wenn ein Ion auf einen Isolator trifft. Was geschieht mit dieser Energie und der an der Dissipation beteiligten Teilchen?

#### Motivation

Diese Arbeit soll einen Beitrag zum Verständnis dieser Energiedissipationen vom HCI auf die Atome und Elektronen des Festkörpers an seiner Oberfläche leisten. Insbesondere im Hinblick auf die Dissipation der potenziellen Energie. Diese erfolgt typischerweise direkt an die Elektronen. Es soll untersucht werden, inwiefern es möglich ist, die Anregung der Elektronen innerhalb des Festkörpers nachzuweisen und zu quantifizieren. Dazu wird eine Art von Detektor verwendet, der es erlaubt, hochenergetische Elektronen innerhalb von Metallen in Grenzen energiedispersiv nachzuweisen.

## 2. Grundlagen

Bevor ich auf die Fragestellungen, die Ergebnisse der Experimente und deren Verständnis eingehen kann, ist es erforderlich, sich mit den Grundlagen der Ionen, Oberflächen und der Ion-Oberflächen-Wechselwirkung zu befassen. Viele Arbeiten haben zum Verständnis der Wechselwirkung beigetragen und viele Ergebnisse geliefert, die in dieser Arbeit Verwendung finden.

Dabei werde ich nur auf die Grundlagen eingehen, welche zum Verständnis dieser Arbeit von Bedeutung sind. In dieser Arbeit wird es in zwei Abschnitten sowohl um relativ langsame Ionen mit einer kinetischen Energie bis zu einigen Kiloelektronenvolt (siehe Abschnitt 4.1.1), als auch um relativ schnelle Ionen mit einer kinetischen Energie bis über 100 MeV (siehe Abschnitt 4.1.2) gehen. Ein Augenmerk liegt dabei auf der Frage, inwiefern sich die Wechselwirkungen langsamer und schneller hochgeladener Ionen vergleichen lassen. In diesen beiden Fällen laufen identische Prozesse bei der Ion-Oberflächen-Wechselwirkung ab. Einerseits treten einzelne Prozesse der Wechselwirkung in den beiden Geschwindigkeitsbereichen unterschiedlich deutlich hervor, so dass beide Fälle getrennt voneinander untersucht werden müssen. Andererseits werden sowohl bei den langsamen als auch bei den schnellen Ionen hauptsächlich die Elektronen des Festkörpers angeregt, so dass mitunter vergleichbare Ergebnisse erwartet werden können.

langsame &  
schnelle Ionen

### 2.1. Hochgeladene Ionen

Heutzutage ist es möglich, alle Arten von monoatomaren Ionen mit Ladungszuständen  $q$  zwischen  $q = 0$  für neutrale Atome (streng genommen handelt es sich hierbei noch nicht um ein Ion) bis hin zu  $q = 92$  für *nacktes* Uran (d.h. es verbleibt kein Elektron mehr in einem an den Kern gebundenen Zustand) [5] und sogar noch höher für radioaktive Elemente zu erzeugen. Dabei gibt es keine exakte Abgrenzung oder Definition für *hochgeladene* Ionen<sup>1</sup>. Geeigneter ist der Begriff der *mehrfachgeladenen* Ionen. Dieser gilt dann für  $q \geq 2$ . Oft der Begriff der *hochgeladenen* Ionen allgemein für mehrfachgela-

von  $H^+$  bis  
 $U^{92+}$

<sup>1</sup>„The tremendous variety of HCIs makes almost every generalized conclusion and rule of thumb in the field suspect, but it also opens up an enormous range of possibilities for discovery“ (aus [6]).

dene Ionen verwendet und so werde ich es auch in dieser Arbeit handhaben.

Ladungszu-  
stand &  
potenzielle  
Energie

Entfernt man Elektronen von einem Atom oder Ion, so ändert sich nicht nur dessen Ladungszustand  $q$ , sondern dem Ion wird zudem ein gewisses Maß an potenzieller Energie hinzu gefügt. Die *potenzielle Energie* ist die Summe aller Ionisierungsenergien. Eben diese Ionisierungsenergie muss aufgewendet werden, um ein Elektron zu entfernen und damit den Ladungszustand um  $+1$  zu erhöhen. Die Ionisierungsenergie ist dabei abhängig von der Ordnungszahl des zu ionisierenden Elements und des bereits vorhandenen Ladungszustandes. Mit zunehmendem Ladungszustand nimmt die elektronische Abschirmung des Atomkerns ab und die erforderliche Arbeit zum Entfernen eines weiteren Elektrons nimmt drastisch zu (siehe Abb. 2.1). Eine simple Abschätzung der Ionisierungsenergie  $E_{ion}$  liefert [6]

$$E_{ion}(Z) \propto Z/R \propto Z/(1/Z) = Z^2 \quad (2.1)$$

Dabei wurde ausgenutzt, dass sich die Größe eines Ein-Elektronen-Ions ( $q = Z - 1$ ) über den Bohr-Radius  $R = a_0$  abschätzen lässt mit

$$R \propto 1/Z \propto 1/(Q + 1) \approx 1/Q \quad \text{bei } Q \gg 1 \quad (2.2)$$

kleine Ionen

Mit dieser Abschätzung ergibt sich, dass z.B. ein wasserstoffähnliches Uranion ( $U^{91+}$ ) einen Radius besitzt, der nur ein Hundertstel von dem des neutralen Wasserstoffatoms entspricht (der sog. Bohrsche Radius). Dieser Radius befindet sich bereits unter der Compton-Wellenlänge (für Elektronen  $\approx 2,4$  pm). In dieser Größenordnung stößt die klassische Quantenmechanik an ihre Grenzen und auch die Vorstellung eines zentralen Coulomb-Potenzials führt zu Problemen. Eine Lösung bietet die Quantenfeldtheorie, auf der ich an dieser Stelle nicht weiter eingehen werde. Eine umfassende Beschreibung findet sich in [7].

Quantenfeld-  
theorie

Mit der Ionisierungsenergie steigt in gleichem Maße auch die potenzielle Energie an, da sich die potenzielle Energie aus den jeweiligen Ionisierungsenergien ergibt, die man aufwenden muss, um den Ladungszustand um eine Stufe zu erhöhen ( $q \rightarrow q + 1$ ):

$$E_{pot} = \sum_q E_{ion}(q \rightarrow q + 1) \quad (2.3)$$

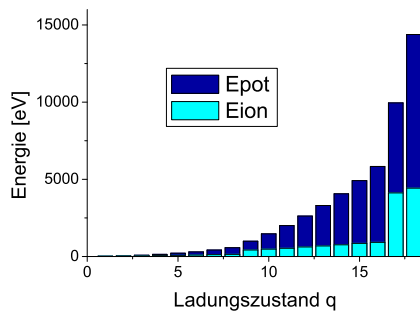
Allerdings steigt die Ionisierungs- und damit auch die potenzielle Energie nicht so stetig an, wie man es nach der Abschätzung vermuten sollte. Die Schalenstruktur der Elektronenhülle bewirkt, dass die Ionisierungsenergie jeweils stark ansteigt, sobald ein Elektron aus einer komplett gefüllten Schale entfernt wird.

Berechnung  
der  
potenziellen  
Energie

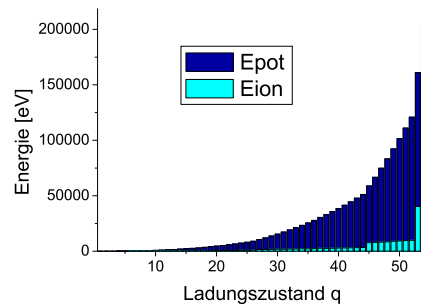
Der einfachste Fall für die Mehrfachionisierung ist der, dass nach und nach jeweils ein Elektron aus dem äußersten besetzten Zustand entfernt wird.

Wird ein Elektron entfernt, verschieben sich aufgrund der verringerten Abschirmung des Kerns auch die weiteren Energieniveaus sowohl der besetzten als auch der unbesetzten Zustände. Die Berechnung dieser Zustände und den daraus resultierenden Ionisierungsenergien für das weitere Entfernen eines Elektrons muss also für jeden einzelnen Ladungszustand erfolgen. Die entsprechende Theorie dazu entwickelte sich parallel mit den experimentellen Möglichkeiten zur Erzeugung hochgeladener Ionen in kryogenen EBIT-Anlagen Ende der 1980er und Anfang der 1990er Jahre [8–10]. Eine Möglichkeit zur Berechnung dieser Energien bietet das Computerprogramm GRASP (A **G**eneral-Purpose **R**elativistic **A**tomic **S**tructure **P**rogram [11]). Bei diesem Programm handelt es sich um ein Multikonfigurations-Dirac-Fock (MCDF)-Programm. Dabei wird das Ion durch einen Dirac-Coulomb-Hamiltonoperator beschrieben, der die kinetische Energie der Elektronen und die Wechselwirkung zwischen Elektron und Kern beschreibt. Darüber hinaus werden die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Elektronen (Breit-Wechselwirkung), die Selbstenergie und die Vakuumpolarisation durch die Störungstheorie behandelt. Die entsprechenden Lösungen sind sowohl die Besetzungszahlen als auch die jeweiligen Bindungsenergien. Die damit bestimmten Ionisierungsenergien und die daraus resultierenden potenziellen Energien sind an den Beispielen Argon und Xenon in Abbildung 2.1 bzw. 2.2 gezeigt.

Theorie



**Abbildung 2.1.:** Ionisierungs- ( $E_{\text{ion}}$ ) und potenzielle Energie ( $E_{\text{pot}}$ ) von  $\text{Ar}^{1+}$  bis zu  $\text{Ar}^{18+}$ . Deutlich zu erkennen ist der erhebliche Energieaufwand zum Entfernen der letzten beiden Elektronen aus der  $K$ -Schale, da der Kern nicht mehr abgeschirmt wird.



**Abbildung 2.2.:** Ionisierungs- ( $E_{\text{ion}}$ ) und potenzielle Energie ( $E_{\text{pot}}$ ) von  $\text{Xe}^{1+}$  bis zu  $\text{Xe}^{54+}$ . Im Vergleich zum Argon (siehe links) kann hier eine über zehn mal so hohe potenzielle Energie erreicht werden.

Aufgrund der Energieerhaltung wird die Ionisierungsenergie bei der Rekombination, d.h. bei der Besetzung eines unbesetzten Zustandes durch ein Elektron, wieder freigesetzt. Dies kann entweder durch einen strahlungslosen Übergang geschehen (Augerprozess) oder unter Emission eines Photons

Freisetzung  
der  
potenziellen  
Energie

(Röntgenemission). Da das Auffüllen der unbesetzten Zustände aber nicht in einer geordneten Reihenfolge erfolgt und ich an dieser Stelle die energetischen Zustände diskutiere, verweise ich für die Art und Weise der Übergänge auf Abschnitt 2.3. Sowohl das Einfangen eines Elektrons aus dem Vakuum als auch der Übergang eines Elektrons von einem besetzten in einen unbesetzten Zustand sorgt dafür, dass sich die Energieniveaus verschieben. Bei mehrfach geladenen Ionen ergeben sich durch die vielen möglichen Übergänge entsprechend viele Konfigurationen. Ein Nachweis dieser Vielzahl von Übergängen bieten die Augerelektronenspektroskopie und Röntgenfluoreszenzanalyse.

kinetische  
Energie

Neben der potenziellen Energie besitzen Ionen noch eine kinetische Energie, die durch ihre Masse und Geschwindigkeit bestimmt ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Ionen verwandt, deren kinetische Energie und damit auch die Geschwindigkeit klassisch bestimmt werden kann. Es sind keine relativistischen Betrachtungen notwendig ☺. Mit dem Begriff *langsame* Ionen bezeichnet man üblicherweise die Ionen, deren Geschwindigkeit geringer ist als die Bohrsche Geschwindigkeit ( $v_{\text{Bohr}} = 2,19 \cdot 10^6 \text{ m/s}$ ). Diese Abgrenzung hat keine strenge Bedeutung, sondern deutet lediglich an, dass die Ionengeschwindigkeit klein ist im Vergleich zur Elektronengeschwindigkeit. Sofern ich den Begriff „schnelle Ionen“ verwende, stellt dies lediglich eine Unterscheidung zum Bereich der „langsamen Ionen“ innerhalb dieser dar.

Elektronenvolt

Da die Si-Einheit Joule in atomaren Größenordnungen unhandlich ist, wird auch die kinetische Energie in eV angegeben. Demnach ergibt sie sich für ein Ion mit dem Ladungszustand  $q$  im wirkenden Beschleunigungspotenzial  $U$  zu:

$$E_{\text{kin}} = U \cdot q \quad (2.4)$$

Oft wird auch die kinetische Energie pro atomarer Masseneinheit in eV/u angegeben, da dies in der Nuklearphysik sinnvoll ist. Aus Gleichung 2.4 wird ersichtlich, dass die kinetische Energie proportional zur Ladung des Ions ist. Damit reagieren hochgeladene Ionen empfindlicher auf elektrische Felder und können leichter beschleunigt werden. Dies ist von Vorteil, wenn man schnelle Ionen haben möchte. Diese Arbeit befasst sich aber u.a. mit langsamen hochgeladenen Ionen, sodass der hohe Ladungszustand  $q$  eher ein Nachteil ist, was die Geschwindigkeit der Ionen betrifft, da es nach dem Austritt aus der Ionenquelle einer Abbremsung bedarf. Die Geschwindigkeit eines Ions errechnet sich aus der Energie in eV klassisch wie folgt:

$$U \cdot q \cdot e = \frac{1}{2}mv^2 \quad \Rightarrow \quad v = \sqrt{\frac{2Uqe}{m}} \quad (2.5)$$

Die hohen potenziellen Energien werden erreicht, weil bei der Ionisierung eine starke Coulombanziehung überwunden werden muss, die aus einem starken



elektrischen Feld resultiert. Hochgeladene Ionen bieten zwar ein einfaches System, damit aber auch mit die höchsten elektrischen Feldstärken überhaupt. Nimmt man das Extrem eines einzelnen verbliebenen Elektrons eines  $U^{91+}$ -Ions, so ergibt sich eine Feldstärke in der Größenordnung von  $10^{16}$  V/cm. Solche Feldstärken lassen sich in keinem Labor erzeugen und sogar die Felder intensiver Laserstrahlung liegen noch Größenordnungen darunter.

extreme  
Feldstärken

## 2.2. Oberflächen

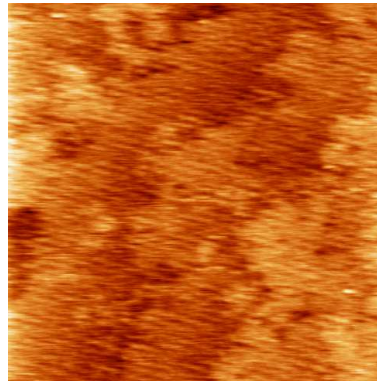
Oberflächen bestimmen die Eigenschaften von Gegenständen und Materialien, so wie wir sie sehen und berühren können. Physikalisch stellen Oberflächen sowohl eine Störung als auch eine Grenzfläche dar.

Oberflächen:  
Grenze und  
Übergang

Eine Störung wird in dem Sinne dargestellt, als dass der Festkörper hier nicht mehr fortgesetzt wird und seine Periodizität unterbrochen ist. Dies hat eine Reihe von Auswirkungen auf seine physikalischen Eigenschaften, die ein Teilgebiet der Physik für sich beanspruchen; die Oberflächenphysik.

Eine Oberfläche ist aber auch immer ein Übergang dar. Dieser Übergang kann vom Festkörper in einen anderen Stoff (egal welchen Aggregatzustands) erfolgen oder auch ins Vakuum. Wie in dieser Arbeit auch, so werden Oberflächen meistens im Vakuum untersucht, um die Einflüsse des anderen Stoffes auszuschließen (es sei denn, dies ist erwünscht, wie z.B. bei chemischen Reaktionen, Absorptionsprozessen etc.) Dabei bildet die Oberfläche nach Möglichkeit eine ideale Oberfläche, d.h. frei von Adsorbaten (sauber) und wohlgeordnet (glatt).

Soll die Veränderung einer Oberfläche durch Ionenbeschuss untersucht werden, so muss die Oberfläche derart beschaffen sein, dass sich eventuelle Veränderungen eindeutig identifizieren lassen. Da solche Veränderungen eine typische Größe (siehe z.B. [12]) aufweisen, muss darauf geachtet werden, dass vergleichbare Strukturen vor einer Bestrahlung nicht vorhanden sind. So wurden die Isolatoroberflächen vor der Bestrahlung mittels eines Rasterkraftmikroskops untersucht. Die verwendeten Proben zeigten eine Oberfläche, auf der sich glatte Terrassen zeigten, die durch Stufen in Höhe der Einheitszelle voneinander getrennt waren (siehe z.B. Abb. 2.3). Die Proben wurden in diesem Zustand bereits beschafft und wurden, außer



**Abbildung 2.3.:** Rastertunnelmikroskopaufnahme einer unbestrahlten  $SrTiO_3$ -Oberfläche ( $1 \mu m^2$ ) vor einer Bestrahlung. Zu erkennen sind die ebenen Terrassen und Stufen gleichbleibender Höhe.

### Oberflächen- beschaffenheit

ggf. einem Abwischen mit Aceton, keiner weiteren Behandlung unterzogen. Die in dieser Arbeit verwendeten Metalloberflächen wurden zwar im Vakuum bestrahlt und untersucht, allerdings erfuhren sie vor den Versuchen keine gesonderte Präparation. Deshalb muss ich davon ausgehen, dass sowohl Adsorbate aus dem Restgas des Vakuums vorhanden sind sowie dass die Oberflächen nicht atomar glatt und geordnet sind, da das Metall auf das darunter liegende Substrat aufgedampft wurde und polykristallin ist. Allerdings lässt sich die Rauigkeit mittels eines Rasterkraftmikroskops bestimmen. Für die in dieser Arbeit verwendeten Proben kann eine mittlere Rauigkeit von  $< 1,5$  nm (rms) angenommen werden [13]. Eine eventuelle Bedeckung der Oberfläche mit Adsorbaten ist nicht relevant, da hier die interne Elektronenemission untersucht werden soll. Adsorbate betreffen nur die externe Emission. Eine Beeinflussung wäre nur insofern denkbar, als dass durch eine Bedeckung, z.B. mit Cäsium, die Austrittsarbeit  $\Phi$  erniedrigt wird.

## 2.3. Hochgeladene Ionen vor und an Oberflächen

### Wechselwir- kung

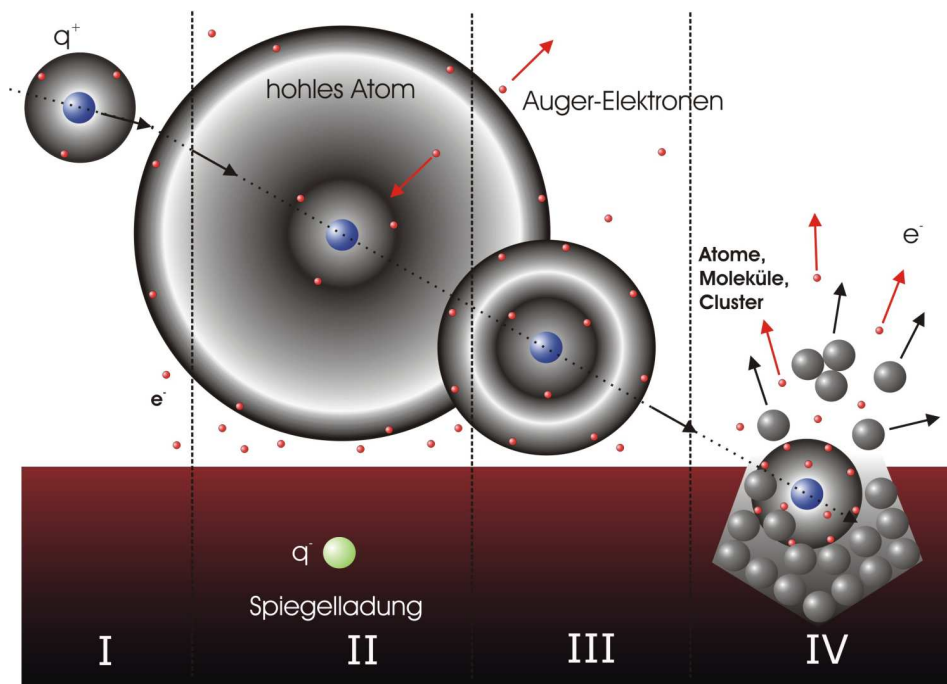
Die Wechselwirkung zwischen einem mehrfach geladenen Ion und einer Oberfläche stellt ein komplexes Viel-Körper-Problem dar, da das Ion selber, die Oberflächenatome und zahlreiche Elektronen berücksichtigt werden müssen. Zum Einen tritt eine Wechselwirkung aufgrund der Abbremsung des Ions im Festkörper auf, zum Anderen aufgrund der Neutralisierung und dem damit verbundenen Übertrag der potenziellen Energie. Einige Dissipationsprozesse gelten für die Wechselwirkung mit Oberflächen und dem Festkörper im Allgemeinen, bei anderen ist eine Unterscheidung zwischen elektrisch leitfähiger und nicht leitfähiger Oberfläche von Bedeutung. Zunächst werde ich das Szenario der Ion-Oberflächenwechselwirkung im Allgemeinen beschreiben, um anschließend auf die Besonderheiten einzugehen.

### hohles Atom

Erste theoretische Ansätze für die Beschreibung dieses Problems stammen von Arifov et al. [14,15]. Ein Fehler dieser Beschreibungen besteht allerdings darin, dass die Autoren davon ausgingen, dass sämtliche potenzielle Energie bereits über der Oberfläche durch Augerprozesse dissipiert würde. Dies konnte später experimentell widerlegt werden [16,17]. Ein Modell, welches den Zustand des Ions und die daraus resultierenden Prozesse beschreibt, ist das Modell des sog. *hohlen Atoms* (englisch als *hollow atom* erstmals 1990 in der Literatur zu finden [18]). Bereits 1985 gab es experimentelle Anzeichen dafür, dass das Ion über der Oberfläche zwar neutralisiert wird, sich die eingefangenen Elektronen allerdings in hoch angeregten Zuständen befinden [19].

### Szenario des Einschlags

Nähert sich ein Ion an eine Oberfläche an und schlägt danach ein, so muss man zum einen beachten, mit welcher Geschwindigkeit sich das Ion der Oberfläche nähert und wieviel Zeit somit in einem gewissen Wechselwirkungsbe-



**Abbildung 2.4.:** Szenario des Einschlags eines mehrfach geladenen Ions auf eine metallische Oberfläche. Dieses Szenario spielt sich typischerweise in wenigen ps ab, je nach kinetischer Energie und Ladungszustand des Ions. Der maximale Abstand für eine Wechselwirkung mit der Oberfläche beträgt einige Å.

reich vor der Oberfläche verbracht wird. Zum anderen muss unterschieden werden, ob sich das Ion einer elektrisch leitenden oder nicht leitenden Oberfläche nähert.

Es ist davon auszugehen, dass die Beweglichkeit der Elektronen um Größenordnungen über der der Ionen liegt. Die Annäherung und der anschließende Einschlag eines Ions in eine Oberfläche lässt sich zum besseren Verständnis in vier Abschnitte unterteilen (siehe Abbildung 2.4) [20, 21]:

- I Das Ion mit dem Ladungszustand  $q$  nähert sich unter einem bestimmten Winkel mit der Geschwindigkeit  $v$  der Oberfläche an. Dabei befinden sich die verbliebenen Elektronen idealerweise im Grundzustand. Abhängig davon, ob es sich um eine leitende oder isolierende Oberfläche handelt, bildet sich mehr oder wenig stark eine Spiegelladung aus.
- II Ab einer gewissen kritischen Distanz kommt es zu elektronischen Übergängen zwischen der Oberfläche und dem Ion. Die vom Ion eingefangenen Elektronen nehmen aber nicht sofort den niedrigsten noch

Annäherung

Spiegelladung

unbesetzten Zustand ein, sondern besetzten zunächst hoch angeregte Zustände.

Elektronene-  
mission

III Die hoch angeregten Zustände sind nicht stabil und es erfolgt eine Abregung über Auger- und Röntgenübergänge. Damit setzt auch eine Elektronenemission ins Vakuum und in den Festkörper ein. Unterhalb einer gewissen Geschwindigkeit kann es sein, dass das Ion quasi neutral (im eigentlichen Sinn kein Ion mehr) auf die Oberfläche auftrifft. Dabei trägt es aber noch fast seine gesamte potenzielle Energie, da bei einzelnen Augerübergängen Energien weniger eV an emittierte Elektronen abgegeben werden. Die Emission von Elektronen ist ein wesentlicher Beitrag zur Energiedissipation und Gegenstand vieler Arbeiten [22].

Einschlag

IV Schließlich erfolgt der eigentliche Einschlag in die Oberfläche und das Eindringen in den Festkörper. Abhängig von der Beschaffenheit der Oberfläche und sowohl der potenziellen als auch der kinetischen Energie des Ions, werden diese Energien über unterschiedliche Kanäle dissipiert. Ein Ergebnis dieses Energietransfers ist die Anregung und Emission von Elektronen, Ionen, Atomen und Clustern.

Nach dem Eindringen erfolgt die Abbremsung im Festkörper bis hin zum Stillstand des Ions bzw. bis es sich im energetischen Gleichgewicht mit dem umgebenden Festkörper befindet.

### 2.3.1. Wechselwirkung aufgrund der kinetischen Energie des Ions

Dissipation  
der  
kinetischen  
Energie

Nähert sich ein Ion der Oberfläche an, so hat es mindestens die Geschwindigkeit, die durch die Beschleunigung hin zur Spiegelladung entstanden ist (mehr dazu in Abschnitt 2.3.2). Dies ist die physikalisch unterste Grenze. Üblicherweise ist die Geschwindigkeit aber höher und ist gemäß Gleichung 2.5 abhängig von der Potenzialdifferenz  $U$  zwischen Entstehungsort und Auftreffpunkt, dem Ladungszustand  $q$  und seiner Masse  $m$ .

Für die Abbremsung sind folgende Prozesse verantwortlich:

electronic  
stopping

zwei Beschrei-  
bungen

- Durch Wechselwirkung des geladenen Ions mit den Elektronen im Festkörper kommt es zum Energieübertrag und damit zur Abbremsung. Dieser Fall wird englisch mit *electronic stopping* bezeichnet. Entlang der Ionenspur um Festkörper finden sich angeregte Elektronen, die wiederum mit weiteren Elektronen und auch Phononen wechselwirken, bis die Energie soweit dissipiert wird, dass sich Elektronen, die Festkörperatome und das Ion in einem thermischen Gleichgewicht befinden. Für das *electronic stopping* gibt es zwei Beschreibungen, welche für unterschiedliche Energiebereiche zutreffen. Für einen niedrigeren Bereich der Ionengeschwindigkeiten lässt sich das *electronic stopping*

nach Lindhard, Scharff und Schiøtt [23–25] beschreiben. Diese Berechnungen beruhen auf der Berechnung von Streuquerschnitten für Elektronen basierend auf der *Thomas-Fermi-Theorie*. Die in dieser Arbeit verwendeten Ionen gehören ausnahmslos in diesen Energiebereich. Mit zunehmender Energie steigt auch das *electronic stopping* weiter an, bis es ein Maximum erreicht (siehe Abb. 2.5). Für höhere Geschwindigkeiten lässt sich das *electronic stopping* durch die *Bethe-Bloch-Formel* beschreiben [26, 27] (siehe weiter unten). Dieser Geschwindigkeitsbereich beginnt, je nach Ion und beschossenen Material, typischerweise bei einigen hundert Megaelektronenvolt.

Abhängig von der Geschwindigkeit des Ions durchquert dies die obersten Atomlagen in  $10^{-15} - 10^{-17}$  s. Durch das *electronic stopping* erfolgt eine sehr stark lokalisierte Anregung entlang der Ionenspur mit einem Radius von ca. 1 nm. Diese Anregung kann bei schnellen hochgeladenen Ionen so weit gehen, dass der Ionisationsgrad entlang der Ionenspur beträchtlich ist und bei leichten Festkörperatomen sogar bis zur vollständigen Ionisierung reichen kann [28]. Im Anschluss an diese Anregung ( $10^{-12} - 10^{-15}$  s nach dem Einschlag) kommt es durch Stöße der Elektronen untereinander zu einer Energieverteilung, die allerdings stark ortsabhängig ist und einen hohen Gradienten von der Spur nach außen aufweist. Ordnet man diesen Elektronenenergien eine Temperatur  $T_e$  zu, so ergeben sich Werte von einigen zig Tausend Kelvin (60000 K in [28]); dazu später mehr. Durch Elektron-Phonon-Kopplung wird die Energie im Folgenden an das Festkörpergitter übertragen und es können sich Kristallstrukturänderungen ergeben, falls die Energie hoch genug ist [29]. Eine Möglichkeit zur Beschreibung dieses hoch angeregten Bereichs innerhalb des Festkörpers bietet das *Thermal-Spike-Modell* [30]. In diesem Modell werden eine Elektronen- ( $T_e$ ) und Gittertemperatur ( $T_p$ ) verwendet in zwei gekoppelten Differentialgleichungen, wobei die Übertragung der Energie aus dem Elektronensystem in das Phononensystem mittels einer Elektron-Phonon-Kopplung  $g$  beschrieben wird:

stark  
lokalisierte  
Anregung

$$C_e \frac{\partial T_e(r, t)}{\partial t} = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r K_e \frac{\partial}{\partial r} T_e(r, t)) - g(T_e - T_p) + Z(r, t) \quad (2.6)$$

$$C_p \frac{\partial T_p(r, t)}{\partial t} = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r K_p \frac{\partial}{\partial r} T_p(r, t)) + g(T_e - T_p) \quad (2.7)$$

thermal spike

Die Temperaturen sind aufgrund der Symmetrie entlang des zylinderförmigen Anregungsvolumens nur vom Radius  $r$  und der Zeit  $t$  abhängig.

Im Falle eines Isolators kommt es aufgrund der mangelnden Beweglichkeit der Elektronen dazu, dass sich die elektronische Anregung deutlich schwächer im Festkörper ausbreiten kann als bei einem Metall.

Elektron-  
Phonon-  
Kopplung

Demnach ist zu erwarten, dass sich das Elektronensystem in der Nähe der Ionenspur aufgrund der stark eingeschränkten Diffusion weniger abkühlt. Durch die Elektron-Phonon-Kopplung wird in der Folge das Gitter starkt aufgeheizt. Man darf also annehmen, dass die Auswirkungen der Ionenabbremmung in einem Isolator lokalisierter auftreten und höhere Gittertemperaturen zur Folge haben.

Ein alternatives Modell beschreibt die Ausbildung eines sog. „Kernspurpotenzials“, d.h. eines Bereichs positiv geladener Atomrümpfe entlang der Ionenspur. Die Abstoßung untereinander führt ebenfalls zu einer Materialstrukturänderung, die mit dem Begriff *Coulomb Explosion* bezeichnet wird [31]. Auch in diesem Fall sind für den Isolator, aufgrund der mangelnden Beweglichkeit der Elektronen, deutlichere Auswirkungen zu erwarten als in einem Metall. Meines Wissens nach konnten für Metalle auch keine Auswirkungen eines Ioneneinschlags beobachtet werden, die sich mit der *Coulomb Explosion* beschreiben lassen.

Sowohl im Falle des *Thermal Spikes* als auch der *Coulomb Explosion* kommt es zu einer winkelabhängigen Teilchenemission an der Oberfläche, die zu größeren Winkeln hin monoton abnimmt. Diese Emission kann so stark sein, dass man mitunter ein „Jet“-artiges Verhalten beobachten kann [32, 33].

nuclear  
stopping

- Durch Wechselwirkung des Ions mit den Festkörperatomen kommt es zu elastischen Stößen. In diesem Fall wird der englische Begriff *nuclear stopping* verwendet. Durch die Stöße können sowohl Phononen angeregt werden als auch Atome aus dem Festkörper ausgelöst werden (*sputtering*). Dieser Vorgang setzt sich ebenfalls so weit fort, bis das ursprüngliche Ion zum Stillstand kommt. Durch die Bewegung der Gitteratome werden wiederum Elektronen angeregt [34]. Ein Spezialfall dieser Stöße ist die Rückstreuung des Ions ins Vakuum. Dieser Effekt lässt sich nutzen zur Untersuchung der Oberfläche auf seine chemische Zusammensetzung (*Rutherford-Backscattering*) [35, 36] oder auf seine Struktur (*Ion-Surface-Scattering*) [37].

electronic  
friction

Da im Rahmen dieser Arbeit elektronische Anregungen untersucht werden, ist das *nuclear stopping* insofern von Interesse, als dass ein Anteil der dissipierten Energie über die Reibung der angeregten Gitteratome mit dem Elektronengas wieder an dieses abgegeben wird (*electronic friction* und *electron promotion*) und ebenfalls zu einer elektronischen Anregung führt [34]. Nach *ab-initio*-Berechnungen werden bei einer kinetischen Energie von  $E_{\text{kin}} = 5 \text{ keV}$  zumindest zeitweise bis zu 60 % der kinetischen Energie an die Elektronen übertragen, wenn auch über unterschiedliche Mechanismen und zu durchaus unterschiedlichen Zeiten ( $< 100 \text{ fs}$  nach dem Einschlag). Eine zeitliche

Auflösung ist experimentell leider nicht möglich wie z.B. in sog. *Pump-Probe*-Experimenten mit zeitlich korrelierten Laserpulsen, in denen eine Anregung des Atomgitters wenige fs nach der Anregung durch einen Laserpuls nachgewiesen werden kann.

### Berechnung des Energieverlustes

Die gesamte Abbremsung setzt sich immer aus *electronic* und *nuclear stopping* zusammen. Allerdings ist die Frage, welcher Effekt wie stark zur Abbremsung beiträgt, stark von der Geschwindigkeit abhängig, mit der sich das Ion durch den Festkörper bewegt. Während für langsame Ionen das *nuclear stopping* dominiert, nimmt für höhere Geschwindigkeiten die Bedeutung des *electronic stopping* mehr und mehr zu. Für Ionen mit kinetischen Energien von einigen MeV und darüber spielt das *nuclear stopping* nahezu gar keine Rolle mehr.

Der Energieübertrag  $dE$  vom Ion auf den Festkörper pro zurückgelegter Wegstrecke  $dx$  ist: Bremskraft

$$\frac{dE}{dx} = \frac{dE}{dx}|_n + \frac{dE}{dx}|_e \quad (2.8)$$

Typische Werte reichen von einigen eV/nm bis hin zu zig keV/nm für das *electronic stopping* schneller Ionen mit kinetischen Energien von MeV bis hin zu GeV. Ein Programm zur Berechnung dieses Energieübertrags ist SRIM [38, 39]. Analog zum Energieübertrag kann eine Bremskraft oder ein Bremsquerschnitt definiert werden, der sich unter Einbeziehung der atomaren Dichte  $N_A$  [23] und der Elektronendichte  $N_e$  [24] ergibt: SRIM

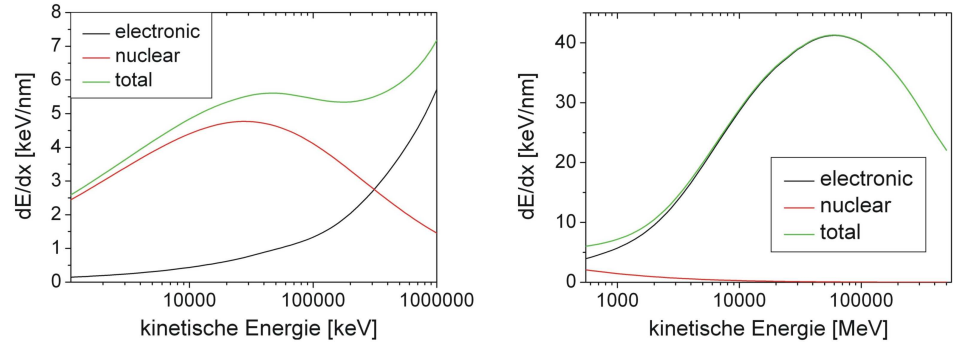
$$S = \frac{1}{N} \cdot \frac{dE}{dx} = S_n + S_e \quad (2.9)$$

Wie aus Abbildung 2.5 (links) ersichtlich wird, dominiert für relativ niedrige kinetische Energie von bis zu einigen MeV das *nuclear stopping*. Dies lässt sich wie eine Reihe von elastischen Zentralstößen zwischen dem Ion (Energie  $E_{\text{kin}}$ , Masse  $m_1$ ) und den (ruhenden) Festkörperatomen (Masse  $m_2$ ) beschreiben, für die sich ein maximaler Energietransfer  $\Delta E_{\text{max}}$  ergibt zu:

$$\Delta E_{\text{max}} = \frac{4m_1m_2}{(m_1 + m_2)^2} E_{\text{kin}} \quad (2.10)$$

In der Regel unterscheiden sich dabei die Massen von Ion und Festkörperatom ( $m_1 \neq m_2$ ). Die *Rutherfordsche Streuformel* liefert des Energietransfer Rutherford-Streuung





**Abbildung 2.5.:** Qualitative Darstellung des totalen Energieverlustes  $dE/dx$  als Summe (grün) der beiden Beiträge aus *Electronic* (schwarz) und *nuclear stopping* (rot). In der linken Abbildung ist ein Bereich relativ niedriger kinetischer Energie gezeigt, in dem z.T. das *nuclear stopping* dominiert. In der rechten Abbildung ist ein Bereich relativ hoher kinetischer Energie gezeigt, in nahezu ausschließlich vom *electronic stopping* bestimmt wird.

für beliebige Stoßparameter  $b$  [40]:

$$\Delta E = p \cdot \frac{1}{b + (p/2)^2} \quad (2.11)$$

mit  $p$  als Stoßradius, welcher den minimalen Wechselwirkungsabstand bei minimalem Stoßparameter  $b = 0$  wie folgt beschreibt:

$$p = \frac{2Z_1Z_2}{m_1v_1^2} \quad (2.12)$$

mit  $Z_1$  und  $Z_2$  als den entsprechenden Ordnungszahlen,  $m_1$  als reduzierte Masse.

In der Gleichung 2.11 wird eine Beziehung hergeleitet zwischen dem Energieübertrag und dem Stoßparameter. Eine Integration über alle möglichen Stoßparameter (von  $b = 0$  bis zu einem gegebenen  $b_{\text{max}}$ ):

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_n = N_A \int_0^{b_{\text{max}}} \Delta E(b) 2\pi b \cdot db = 4\pi \frac{(Z_1Z_2e^2)^2}{m_1v_1^2} N_e Z_2 \ln \frac{2b_{\text{max}}}{p} \quad (2.13)$$

Für den Bereich höherer kinetischer Energien des auftreffenden Ions nimmt der Anteil des elektronischen Energieverlustes immer mehr zu, bis schließlich der nukleare Energieverlust keinen Beitrag mehr leistet (Abbildung 2.5, rechts). Der Grund dafür ist, dass es zu inelastischen Stoßprozessen kommt, bei denen das Ion kinetische Energie und Impuls an die Festkörperelektronen überträgt, dabei selber angeregt oder weiter ionisiert werden kann.



Es gibt zwei Beschreibungen, die den elektronischen Energieverlust quantitativ beschreiben. Dabei beschreibt die Theorie nach Lindhard, Scharff und Schiøtt (*LSS*) den Bereich, in dem der Energieverlust zu größeren kinetischen Ionenenergien zunimmt (in Abbildung 2.5 links vom Maximum). Für den Bereich jenseits des Maximums existiert eine Theorie von Bethe und Bloch (*BB*).

*LSS* [24]: Nach dieser Theorie wird die Abbremsung als eine Art Reibung der Ionen am Elektronengas des Festkörpers aufgefasst. Beim Durchfliegen des Elektronengases wird die vorher homogene Ladungsverteilung gestört und es entsteht ein elektrisches Feld, welches das Ion abbremsst. Quantitativ wird diese Abbremsung wie folgt beschrieben:

Lindhard,  
Scharff &  
Schiøtt

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_e^{\text{LSS}} = \xi_e 8\pi e^2 a_0 \frac{Z_1 Z_2}{\left(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}\right)^{3/2}} \frac{v_1}{v_{\text{Bohr}}} \quad (2.14)$$

In dieser Gleichung ist  $a_0 = h^2/(4\pi e^2 m_e)$  der *Bohrsche Radius* und  $\xi_e$  kann mit  $Z_1^{1/6}$  abgeschätzt werden.

Da der elektronische Energieverlust in diesem Bereich direkt proportional von der Geschwindigkeit des einfallenden Ions  $v_1$  abhängt, ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen der kinetischen Energie und dem Energieverlust:

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_e^{\text{LSS}} \propto v_1 \propto \sqrt{E} \quad (2.15)$$

*BB* [26, 41]: Für Ionen mit sehr hohen kinetischen Energien müssen relativistische Effekte sowie Verluste durch Cherenkov- und Bremsstrahlung berücksichtigt werden. Dieser hochenergetische Bereich wird durch ein quantenmechanisches Modell wie folgt beschrieben:

Bethe &  
Bloch

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_e^{\text{BB}} = \frac{4\pi e^4 m_e Z_P^2}{\beta^2} N_e \frac{1}{2} \left[ \ln \left( \frac{2\gamma^2 \beta^2 c^2 m_e E_{\text{max}}}{I^2} - \psi \right) \right] \quad (2.16)$$

In dieser Gleichung bedeutet  $E_{\text{max}}$  die maximale Energie, welche an die Festkörperelektronen abgegeben werden kann,  $I$  die Ionisierungsenergie,  $\gamma = 1/(1 - \beta^2)^{1/2}$  und  $\beta = v_1/c$ . Der Korrekturterm  $\psi$  setzt sich wie folgt zusammen:

$$\psi = \beta^2 + \frac{\delta(\beta)}{2} + \frac{C}{Z_1} \quad (2.17)$$

Hierin ist  $\beta^2$  eine Korrektur für atomare Übergänge,  $\delta(\beta)$  eine Dichtekorrektur und  $C/Z_1$  eine Schalenkorrektur.

Da  $\beta \propto v_1$  ist, ergibt sich aus der Gleichung 2.16 folgende Proportionalität zwischen der kinetischen Energie des Ions und dem Energieverlust:

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_e^{\text{BB}} \propto \frac{\ln E}{E} \quad (2.18)$$

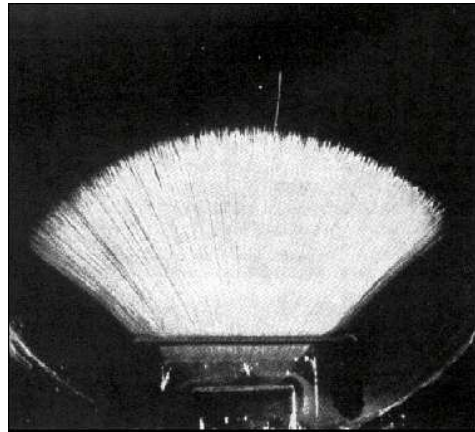
Reichweite

Unabhängig davon, welcher Natur der Energieverlust im Festkörper ist, ergibt sich die Reichweite  $R$  des Ions durch Integration des Energieverlustes im Festkörper zu:

$$R = \int_{E_0}^0 \frac{1}{dE/dx} dE \quad (2.19)$$

wobei  $E_0$  die ursprüngliche kinetische Energie des Ions ist.

straggeling



**Abbildung 2.6.:** Nebelkammeraufnahme des  $\alpha$ -Zerfalls von  $\text{RaC}'$ . Die einzelne längere Spur stammt von einem  $\alpha$ -Teilchen mit höherer Energie, welches aus einem angeregten Zustand des gleichen Kerns emittiert wurde. Ansonsten weisen alle Spuren nahezu die gleiche Länge auf. (aus [42])

Da die Stöße des Ions mit den Atomen statistische Prozesse darstellen, ist die Reichweite auch einer Verteilung unterworfen (*longitudinal* oder *range straggeling*). Diese Verteilung ist aber, im Verhältnis zur Gesamtreichweite relativ schmal. Gerade für Ionen mit hoher kinetischer Energie und daraus resultierender größerer Reichweite kann gesagt werden, dass die Reichweite für monoenergetische Ionen identisch ist. Die Reichweite der Ionen findet in dieser Arbeit aber nur insofern eine Beachtung, als dass sicher gestellt sein muss, dass die Metall-Isolator-Metall-Dünnschicht-Proben (siehe Abschnitt 3.4.3) nicht durch ein zu tiefes Eindringen der Ionen zerstört werden.

### 2.3.2. Wechselwirkung aufgrund der potenziellen Energie des Ions

Dissipation  
der  
potenziellen  
Energie

Da die potenzielle Energie eines HCI direkt in Relation steht zur Ladung des Ions, müssen diese beiden Größen und die durch sie verursachten Effekte gemeinsam betrachtet werden, auch wenn es sich rein physikalisch um unterschiedliche Dinge handelt.

Aufgrund der hohen Ladung ist es ein wesentlicher Unterschied, ob sich ein HCI einer leitenden oder einer nicht leitenden Oberfläche nähert und in diese einschlägt. Sowohl während der Annäherung als auch unter der Oberfläche ergeben sich für diese beiden Fälle unterschiedliche Szenarien, die ich im Folgenden kurz diskutieren werde.

### Nicht leitende Oberflächen

Da die Elektronen an einer nicht leitenden Oberfläche wenig mobil sind, ist die Ausbildung einer Spiegelladung wenig ausgeprägt [43]. Dementsprechend erfolgt auch nur eine geringe Beschleunigung zur Oberfläche hin.

Viel gravierender im Vergleich zur leitenden Oberfläche (siehe folgender Abschnitt) sind hier die Auswirkungen der Elektronenemission. Werden Elektronen durch die bereits beschriebenen Prozesse emittiert, bildet sich auf der Oberfläche oder auch darunter ein elektrisch positiv geladener Bereich. Nimmt man diese fehlenden Elektronen als Löcher an, so können sich diese mit einer Geschwindigkeit bewegen, die zu der Leitfähigkeit des jeweiligen Materials proportional ist. Da in einem Isolator die Beweglichkeit stark eingeschränkt ist, kommt es zu einer Abstoßung zwischen Oberfläche und Ion. Aber auch innerhalb des Festkörpers kommt es zu einer starken Abstoßung, die so stark sein kann, dass Atome und Moleküle aus dem Festkörper abgestoßen werden. Dies wird englisch mit *Coulomb explosion* oder *Coulomb Sputtering* bezeichnet [31]. Mittels dieser Abstoßung lassen sich durch einzelne Ionen Defekte auf Isolatoroberflächen erzeugen, die mittels eines Rasterkraftmikroskops nachgewiesen werden können [12].

Aufladen der  
Oberfläche

Coulomb  
Explosion

### Leitende Oberfläche

Befindet sich ein mehrfach geladenes Ion vor einer leitenden Oberfläche (metallischer Halbraum), so übt die Ladung des Ions einen Einfluss auf die beweglichen Elektronen im Metall aus. Dabei ist zu beachten, dass sich die Elektronen um Größenordnungen schneller bewegen als das langsame Ion auf die Oberfläche zu bewegt. Diese Wechselwirkung kann mit Hilfe der Vorstellung von einer Spiegelladung beschrieben werden (siehe Abbildung 2.4, Teil I). Die Elektronen ordnen sich so im Metall an, dass sich aus der damit entstandenen Ladungsverteilung die gleiche Anziehung zum Ion ergibt, als ob sich unter der Oberfläche eine negative Ladung gleicher Größe und mit gleichem Abstand zur Oberfläche befindet. Das elektrische Feld, das so an der Oberfläche entsteht, kann mit  $E = 2q/d$  beschrieben werden.

Spiegelladung

Ab einer gewissen kritischen Distanz ist es möglich, dass Elektronen resonant von der Oberfläche auf das Ion übergehen können (Abbildung 2.11 d)).

resonante  
Übergänge

Experimentell konnte dies bestätigt und gezeigt werden, dass diese Distanz in der Größenordnung von  $10^{-10}$  m liegt [44]. Diese Elektronen stammen aus den obersten Schichten der Oberfläche mit einer Austrittstiefe  $< 10$  nm [45]. Der elektrische Strom, der aus diesen resonanten Übergängen resultiert, kann mittels *Fowler-Nordheim-Näherung* [46] bestimmt werden [47]. Nimmt man eine typische Austrittsarbeit von  $\phi = 4,5$  eV an, dann ergibt sich eine Stromdichte in der Größenordnung von  $10^{10}$  A/cm<sup>2</sup> für eine elektrische Feldstärke von 1 V/Å. Nähert sich das Ion weiter der Oberfläche an, so vergrößert sich die Feldstärke und damit die Rate der Elektronenemission. Dies aber wiederum sorgt dafür, dass sich die elektrische Feldstärke verringert und die Ladung des anfliegenden Ions abgeschirmt wird. Für jede Distanz kann so ein dynamischer Gleichgewichtszustand bestimmt werden. Dieses Szenario wird auch als *klassische dynamische Modell* (englisch *the classical dynamical model*) bezeichnet [48, 49]. Die Anzahl der emittierten Elektronen ist nach diesem Modell größer als die Ladung  $q$ .

classical  
dynamical  
model

Eine weitere Theorie zur Beschreibung der Ion-Oberflächen-Wechselwirkung liefert das *Classical Over-The-Barrier Model* (kurz als COB bezeichnet). Dieses Modell liefert eine Beschreibung des Elektroneneinfangs, des hohlen Atoms und seiner teilweisen Abregung und der Prozesse der Elektronenemission. Der heutige Stand dieses Modells wurde weitestgehend von Joachim Burgdörfer formuliert [50–52], aber auch von anderen angewandt und erweitert [53]. Die Grundlagen für dieses Modell gehen zurück auf Arbeiten von Bohr und Lindhard, Ryufuku, Barany und Niehaus [54–57]. Die Bezeichnung rührt daher, dass in diesem Modell davon ausgegangen wird, dass nur klassisch erlaubte Übergänge schnell genug sind, um einen Beitrag zu Elektronenübergängen während der Annäherung des Ions an die Oberfläche zu leisten. Für mehrfach geladene Ionen ( $q \leq 16$ ) konnten die Vorhersagen des COB durch Experimente betätigt werden [58].

COB

Nähert sich ein Ion an eine Oberfläche an, so verringert sich die Barriere zwischen Ion und Oberfläche. Der Bereich, in dem das COB gültig ist, beginnt damit, dass die Barriere unter den höchsten besetzten Oberflächenzustand absinkt. Ab hier sind resonante Übergänge zwischen Oberfläche und Ion möglich.

Das Potenzial, welches auf ein beteiligtes Elektron wirkt, lässt sich nach dem COB wie folgt beschreiben und setzt sich aus drei Komponenten zusammen:

$$V(\vec{r}) = V_{pe}(|\vec{r} - R\vec{e}_z|) + V_e(z) + V_{pe}^I(\vec{r}, R\vec{e}_z) \quad (2.20)$$

Dabei ist  $\vec{e}_z$  die Oberflächennormale und  $R$  der Abstand des Ions von der Oberfläche.  $V_{pe}$  ist das Potenzial der direkten Wechselwirkung zwischen dem Elektron und dem Ion:

$$V_{pe}(|\vec{r} - R\vec{e}_z|) = \frac{-q}{|\vec{r} - R\vec{e}_z|} \quad (2.21)$$

$V_{pe}^I$  ist die effektive Wechselwirkung des Elektrons mit der Spiegelladung:

$$V_{pe}^I = \frac{q}{|\vec{r} + R\vec{e}_z|} \cdot \frac{(\epsilon(\omega) - 1)}{(\epsilon(\omega) + 1)} \quad (2.22)$$

Darin ist  $\epsilon(\omega)$  die dynamische dielektrische Funktion [51], die der Verwendung statischer dielektrischer Konstanten [53] vorzuziehen ist.

$V_e$  ist die effektive Wechselwirkung des Elektrons mit der Oberfläche. Für kleine Distanzen nähert sich  $V_e$  der Unterkante des Leitungsbandes an. Für größere Distanzen ergibt sich eine Näherung ähnlich eines Spiegelpotenzials:

$$V_e(z \rightarrow \infty) = \frac{-1}{4z} \cdot \frac{(\epsilon(\omega) - 1)}{(\epsilon(\omega) + 1)} \quad (2.23)$$

Die Gleichungen 2.22 und 2.23 gelten sowohl für Isolatoren als auch für Halbleiter und Metalle.

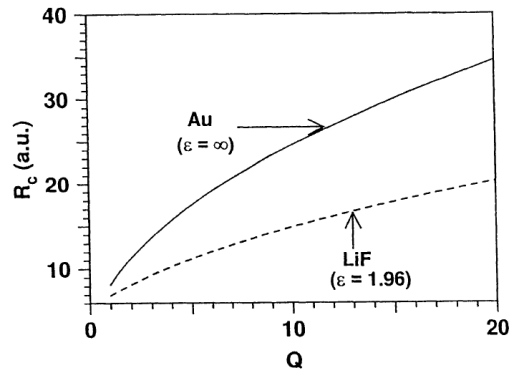
Unter der Annahme, dass  $V'(z_c) \stackrel{!}{=} 0$  gilt, lässt sich die Barrierenhöhe für die kritische Distanz bestimmen:

$$V(z_c) = -W_\Phi - \frac{2q}{R(\epsilon(\omega) + 1)} \quad (2.24)$$

Die kritische Distanz  $z_c$ , ab der resonante Übergänge möglich sind, lässt sich nach dem COB abschätzen zu:

$$z_c(q) \approx \frac{1}{2W_\Phi} \sqrt{8q + 2} \quad (2.25)$$

Demnach setzen die elektronischen Übergänge je weiter über der Oberfläche ein, je höher ein Ion geladen ist. Ebenfalls wird diese kritische Distanz von der Austrittsarbeit und der Tatsache beeinflusst, ob es sich um ein Metall oder um einen Isolator handelt. Zwei konkrete Beispiele sind in Abbildung 2.7 gezeigt.



**Abbildung 2.7.:** Aufgetragen ist hier die kritische Distanz  $z_c$  bzw.  $R_c$  für ein Metall (Au) und einen Isolator (LiF) in Abhängigkeit vom Ladungszustand  $Q$  (aus [52]).

Eine weitere Vorhersage, die dank des COB möglich ist, ist die Abschätzung des zusätzlichen Gewinns an kinetischer

Energie durch die Beschleunigung auf Grund der Anziehung zwischen Ion und der eigenen Spiegelladung. Dieser Energiegewinn  $\Delta E$  setzt eine physikalisch untere Grenze für die kinetische Energie fest, mit der ein Ion auf die

kritische  
Distanz

Beschleuni-  
gung durch  
Spiegelladung

Oberfläche treffen kann. Langsamer geht es nicht.

Das COB liefert für diese Beschleunigung folgende Vorstellung: Ein Ion mit dem Ladungszustand  $q$  nähert sich bis zur kritischen Distanz  $z_c(q)$  der Oberfläche an. Es kommt zur resonanten Neutralisation um eine Stufe und das Ion hat nun den Ladungszustand  $q - 1$ . Da sich nun die kritische Distanz verschoben hat, nähert sich das Ion weiter der Oberfläche an, bis bei  $z_c(q-1)$  eine erneute Neutralisation um eine Stufe stattfindet usw.. Dank dieses Stufenmodells kann die gewonnene kinetische Energie  $\Delta E$  bestimmt werden:

$$\Delta E = \frac{\Phi}{4} \sum_{i=0}^{q-1} \frac{2(q-i) - 1}{\sqrt{2(q-i)}} \quad (2.26)$$

Für höhere Ladungszustände ( $q \gg 1$ ) geht die Summe in ein Integral über und  $\Delta E$  kann abgeschätzt werden mit:

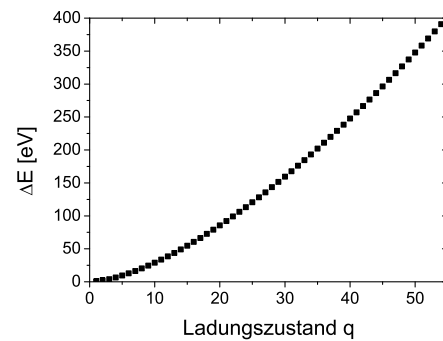
$$\Delta E_{im}(q) \approx \frac{1}{3\sqrt{2}} \Phi q^{3/2} \quad (2.27)$$

Diese Proportionalität konnte auch experimentell nachgewiesen werden [59].

Gerade im Hinblick auf diese Arbeit ist die Beschleunigung nicht vernachlässigbar, da in den Experimenten mit den langsamen die Ionen möglichst mit minimaler Geschwindigkeit auf die Oberfläche treffen sollen. Sofern das bei den gezeigten Ergebnissen noch nicht der Fall ist, so ist doch der Aufbau der Beamline darauf ausgelegt, möglichst langsame Ionen auf die Oberflächen zu bringen. Es ist durchaus zu erwarten, dass bei einer guten Abbremsung diese untere Grenze

der Auftreffgeschwindigkeit erreicht werden kann. Bei der Bestrahlung mit Ionen, die eine kinetische Energie von einigen MeV besitzen, ist die Beschleunigung durch die Bildladung zu vernachlässigen.

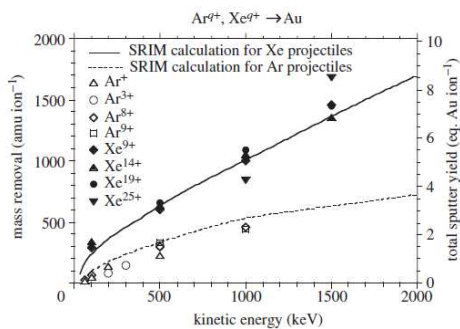
Da angenommen werden kann, dass die Elektronenemission isotrop erfolgt, wird nur ein bestimmter Prozentsatz  $< 50\%$  in Richtung Vakuum emittiert. Diesen Anteil bezeichne ich als externe Emission. Die externe Emission geschieht sowohl durch die elektronischen Übergänge oberhalb der Oberfläche, d.h. vor dem Einschlag des Ions, als auch unter der Oberfläche nach dem



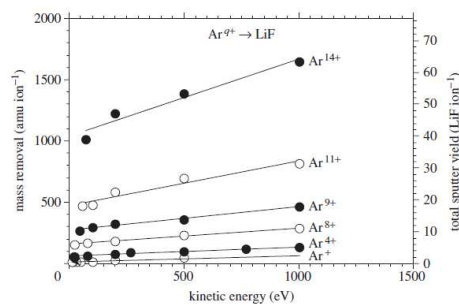
**Abbildung 2.8.:** Energiegewinn aus der Beschleunigung durch die Bildladung für Ionen über einer polykristallinen Silberoberfläche. Die Austrittsarbeit ist entnommen aus [60].

Einschlag. Da das Ion beim Einschlag noch einen Großteil seiner potenziellen Energie besitzt, wird diese direkt an das Elektronensystem dissipiert. Diese Energiedissipation erfolgt durch Augerübergänge innerhalb des „hohlen Atoms“, so wie es noch unter der Oberfläche existiert [61–63]. Hinzu kommt noch die kinetische Energie, die durch das *electronic stopping* und *electronic friction* an das Elektronensystem übertragen wird. Auch diese Beiträge führen zur Elektronenemission, sofern die Austrittsarbeit  $\Phi$  überwunden wird. Messungen dieser externen Elektronenemission waren Gegenstand vieler Messungen und haben wesentlich dazu beigetragen, dass wir uns heute ein Bild von dem machen können, was mit dem Ion vor und auch nach dem Einschlag geschieht.

Energiedissipation



**Abbildung 2.9.:** Messungen zum *potential sputtering*. Eine Goldprobe wurde mit Argon- und Xenonionen unterschiedlicher potenzieller und kinetischer Energie beschossen. Es konnte keine Abhängigkeit zwischen dem Auslösen von Goldatomen und der potenziellen Energie nachgewiesen werden (aus [64, 65]).



**Abbildung 2.10.:** Gezeigt ist das Ergebnis einer Messung zum *potential sputtering* an einem Isolator (LiF). Deutlich erkennbar ist die Sputterausbeute in diesem Fall, anders als bei einer elektrisch leitenden Probe, abhängig vom Ladungszustand des Ions (ebenefalls aus [64, 65]).

Im Vergleich zu einer Isolatoroberfläche gibt es bei einer leitenden Oberfläche nahezu kein *potential sputtering*, d.h. eine Auslösung von Atomen aus der Oberfläche aufgrund der Dissipation der potenziellen Energie [64]. Es konnte zwar eine Art *potential sputtering* auch an leitenden Oberflächen gefunden werden, allerdings nur in sehr speziellen Experimenten. So wurden z.B. 10 nm dicke amorphe Kohlenstofffolien mit langsamen hochgeladenen Ionen beschossen und es konnte eine Auslösung von Kohlenstoff, abhängig vom Ladungszustand beobachtet werden [66]. Weitere Arbeiten, in denen es durch eine Anregung aufgrund der Dissipation potenzieller Energie zum *sputtering* kommt, sind mir nicht bekannt. Lediglich durch das *nuclear stopping* kommt es zum *sputtering*<sup>2</sup>, da die Ionen bei Energien von bis zu einigen keV hauptsächlich ihre kinetische Energie durch Stöße mit den Atomrümp-

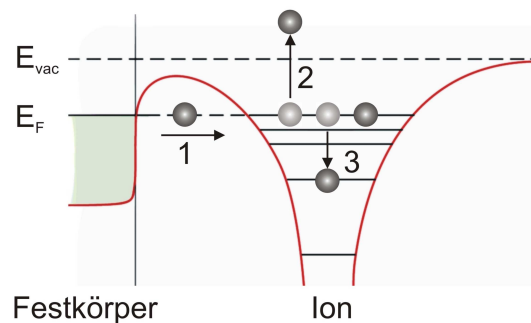
potential sputtering

sputtering

<sup>2</sup>Eigentlich wäre der Begriff *kinetic sputtering* korrekt, ist aber nicht gebräuchlich.



fen der Festkörperatome verlieren. Dass es darüber hinaus keine Variation des *sputtering*, abhängig von anderen Parametern gibt, legt nahe, dass eine Dissipation der potenziellen Energie an das Gitter des Festkörpers entweder nur in geringem Maße stattfindet oder dann nur in der Art, dass die phononischen Anregungen unter einem Grenzwert bleiben. Damit wird die Bindungsenergie der Gitteratome nicht überwunden und es kommt lediglich zu einer lokalen Aufheizung, aber nicht zur Auslösung einzelner Atome oder ganzer Cluster.



**Abbildung 2.11.:** Schema der Neutralisierung und Abregung eines mehrfach geladenen Atoms vor einer Metalloberfläche. Unterhalb einer kritischen Distanz  $z_c$  erfolgen resonante Elektronenübergänge (1). Die Abregung der Elektronen in hoch angeregten Zuständen erfolgt durch stufenweise Augerübergänge (3), wobei jeweils ein Elektron emittiert wird (2).

Was geschieht mit der potenziellen Energie, wenn ein hochgeladenes Ion auf eine leitende Oberfläche trifft? Da die Energieerhaltung auch hier gelten muss, bleibt zu untersuchen, wie die Energie vom HCI auf den Festkörper über geht. Offensichtlich geschieht dies auf einem Weg, der von der elektrischen Leitfähigkeit des Materials stark beeinflusst wird, da eine Änderung der Leitfähigkeit bei den beschossenen Proben eine drastische Änderung in den ablaufenden Prozessen mit sich bringt (siehe Abbildungen 2.9 und 2.10).

Bei langsamen hochgeladenen Ionen ist es möglich, dass die potenzielle Energie in der Größenordnung der kinetischen Energie liegt oder diese gar übersteigt. Da die potenzielle Energie nicht zum *sputtering* bei Metallen beiträgt, muss es einen anderen Energiedissipationskanal geben, da die Energie insgesamt erhalten bleiben muss. Möglich sind folgende Energiedissipationskanäle:

$$E_{\text{pot}} \geq E_{\text{kin}}$$

elektronische  
Anregung

Auger-  
Übergänge

- elektronische Anregungen (siehe Abbildung 2.11): durch strahlungslose Augerübergänge werden Elektronen emittiert, die entweder direkt ins Vakuum entweichen oder wiederum Sekundärelektronen anregen. Dabei gibt es drei unterschiedliche Möglichkeiten der Augerübergänge:
  - Augerionisierung (AI): Nach einem resonanten Übergang von mindestens zwei Elektronen vom Festkörper in angeregte Zustände des Ions fällt ein Elektron in einen energetisch tieferen Zustand, während das andere Elektron die freigesetzte Energie erhält und emittiert wird.
  - Augerabregung (AA): Ein Elektron geht vom Festkörper auf das



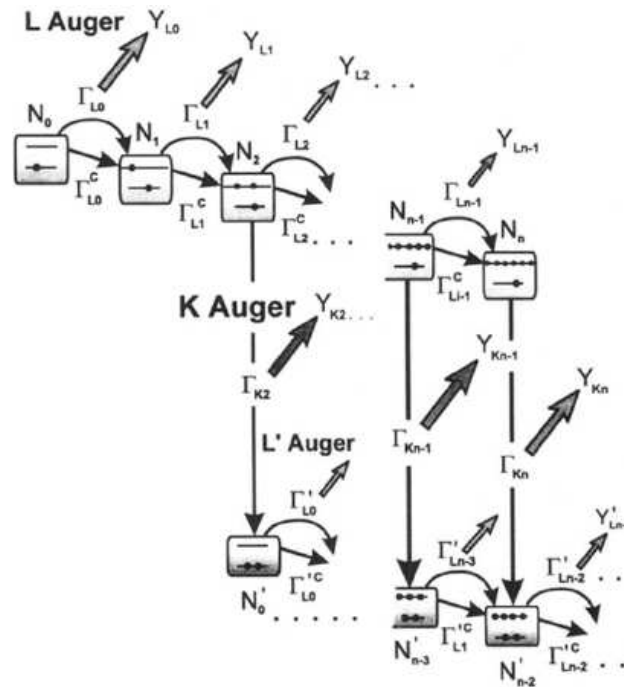
**Abbildung 2.12:**

Diagramm einer Kaskade von Augerübergängen in einem hohlen Atom unter der Oberfläche (aus [67]). Die einzelnen Übergangsraten sind jeweils mit  $\Gamma$  angegeben. Die Stärke der eingezeichneten Pfeile steht für die Intensität der jeweils emittierten Elektronen, die aus diesem Übergang resultieren.

Ion über, wobei der Endzustand energetisch tiefer liegt als der Zustand im Festkörper. Die freigesetzte Energie erhält ein Elektron des Ions, welches ins Vakuum emittiert wird.

- Augerneutralisierung (AN): Nachdem ein Elektron vom Festkörper auf das Ion übergegangen ist und dabei einen energetisch tieferen Zustand eingenommen hat, wird ein Elektron aus dem Festkörper emittiert.

Die einzelnen Übergänge der Augerübergänge sind bestimmten Übergangswahrscheinlichkeiten und damit -raten unterworfen. Dadurch erfolgen die Übergänge in großer Zahl von einem Zustand zu einem energetisch benachbarten Zustand. Dieser schrittweise Abbau der Anregung bis hin zu den niedrigsten unbesetzten Zuständen kann in einem Modell als eine Kaskade oder Treppe angesehen werden, die ein Elektron hinab fällt. Eine Beschreibung einer solchen Kaskade für ein *hohles Atom* unter einer Oberfläche zeigt Abbildung 2.12 aus [67]. Eine Beschreibung der Abregung von hohlen Atomen durch Auger-Abregungen findet sich in [68] und speziell für Argonionen in [69].

schrittweise  
Abregung

Die (quasi-) resonanten Übergänge tragen nicht zur Energiedissipation bei. Die Wahrscheinlichkeit, mit der es zu strahlungslosen Übergängen kommt, hängt stark von der Ordnungszahl des Ions ab. Die Anzahl der emittierten Elektronen  $N_e$  verhält sich nach [70] wie  $N_e \propto Z^{-4}$ . Demnach berechnet sich das Verhältnis der emittierten Augerelektronen

resonante  
Übergänge

und Photonen für die K-Serie  $N_e/N_{ph}$  zu 13,3 für Argon und 0,41 für Xenon. Durch die Elektronenemission entsteht ein Bereich, in dem es hochenergetische Elektronen gibt (einige eV über der Fermienergie), die möglicherweise sogar einer statistischen Verteilung (Boltzmannverteilung) unterliegen können, falls es ausreichend Stöße zwischen den emittierten Elektronen und den quasifreien Elektronen des Metalls gibt, so dass sich auch nur annähernd ein thermisches Gleichgewicht unter den Elektronen einstellen kann. Ein thermisches Gleichgewicht zwischen den Elektronen und dem umgebenden Kristallgitter stellt sich als letzter Schritt der Energiedissipation ein.

#### Plasmonen

- Plasmonen: Durch das Eindringen des Ions in den Festkörper werden Elektronen im Leitungsband zu einer kollektiven Schwingung mit der Frequenz  $\omega_p$  angeregt, die man als Plasmonen bezeichnet. Die Energie dieser kollektiven Schwingung kann dazu führen, dass es zur Bildung eines Elektron-Loch-Paares kommt, bei dem das Elektron mit der Energie  $E_e = \hbar\omega_p - \Phi$  emittiert wird (um die Werte von 6,5 eV für Oberflächenplasmonen und 11 eV für Plasmonen herum im Festkörper) [71,72]. Prinzipiell kommt es durch die Plasmonenanregung zu einer Verringerung der Elektronenemission, da die potenzielle Energie z.T. erheblich über die Plasmonen dissipiert wird [73].

#### Photonenemission

- strahlende Übergänge: durch inneratomare Übergänge bei der Abregung der Ionen kommt es zur Emission elektromagnetischer Strahlung [74–76]. Hochenergetische Photonen werden allerdings wieder absorbiert unter Entstehung eines Elektronen-Loch-Paares. Diese Ladungsträger sind im Fall dieser Arbeit nicht zu unterscheiden von der direkten elektronischen Anregung (siehe unten). Die Energiedissipation resultiert letztendlich in einer elektronischen Anregung und ist als solche eventuell messbar.

## 2.4. Definition einer Elektronentemperatur

#### vage Definition

Der Begriff der Elektronentemperatur ist als solcher nicht genau definiert. Im Zusammenhang mit der elektronischen Anregung durch hochgeladene Ionen ist eine solche Definition nicht unumstritten, da die räumliche (wenige Nanometer) und zeitliche Ausdehnung (einige Femtosekunden bis zu wenigen Picosekunden) sehr gering sind. Statt der Elektronentemperatur findet man deswegen auch den Begriff des *Slope Parameters* oder *Fictitious Temperature* [77]. Allerdings führte Homer D. Hagstrum bereits den Begriff der Elektronentemperatur im Zusammenhang mit der Anregung durch Ionen ein [68]. Auch Šroubek verwendet den Begriff der Elektronentemperatur für die Anregung durch Ionenbeschuss in Halbleitern wie GaAs [78] und Metallen wie Kupfer [79]. Dabei geht er von einem bestimmten Volumen  $V$  aus,

in dem diese Temperatur vorherrscht (einem sog. *hot spot*).

hot spot

Angenommen, in einem Volumen  $V$  (dem *hot spot*), wie sonst auch im Festkörper, seien die Elektronenenergien gemäß der *Fermi-Dirac*-Statistik verteilt [80]:

$$f(E) = \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} \quad (2.28)$$

Fermi-Dirac

Darin ist  $\mu$  das chemische Potenzial der Elektronen und für niedrige Temperaturen gleich der Fermienergie  $E_F$ ;  $E$  ist die Energie der Elektronen über dem Boden des Leitungsbandes.  $\beta$  ist wie folgt definiert:

$$\beta = \frac{1}{k_b T_e} \quad (2.29)$$

Für hohe Elektronentemperaturen kann man davon ausgehen, dass sich die Temperaturverteilung in einem Elektronengas mittels einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung beschreiben lässt [81]. Demnach ist eine Elektronenenergieverteilung  $n(E^*)$ , wie theoretisch und experimentell bestätigt wurde, wie folgt von der Elektronentemperatur  $T_e$  abhängig [77, 79]:

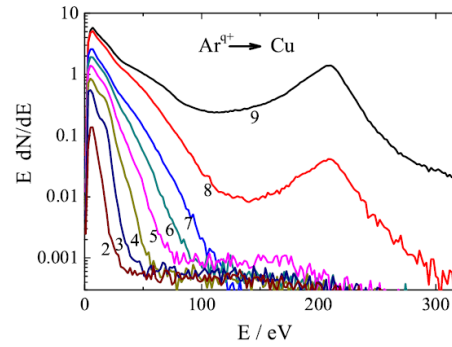
Elektronen-  
Energieverteilung

$$n(E^*) \propto e^{-\beta E^*} \quad (2.30)$$

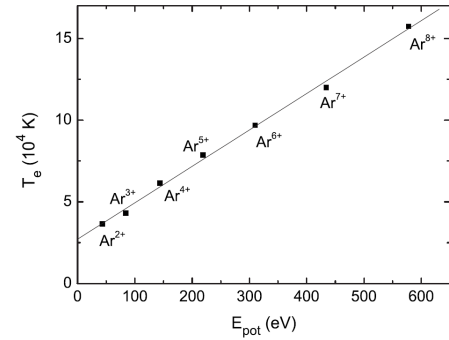
Darin ist  $k_B$  die Boltzmannkonstante und  $E^*$  die Energie der Elektronen über dem Fermi-niveau. Nimmt man als einfaches Modell an, dass die Elektronen ein freies Gas bilden, lässt sich diese Näherung nach Boltzmann anwenden. Dazu muss allerdings sichergestellt sein, dass ausreichend viele Elektronen vorhanden sind, die sich an dem freien Gas beteiligen, d.h. deren Energie groß genug ist, um über das Fermi-niveau hinaus zu gelangen. Hinzu kommt, dass die Elektronendichte groß genug sein muss, damit sich über eine ausreichende Anzahl von Stößen pro Zeit eine Art thermisches Gleichgewicht unter den Elektronen einstellen kann, damit sich eine Verteilung einstellt, die sich mit Hilfe einer Statistikfunktion beschreiben lässt.

thermisches  
Gleichgewicht

Als Indiz, dass eine solche Verteilung auch experimentell bestimmt werden kann, kann man sich eine Energieverteilung von Elektronen anschauen, die durch den Beschuss einer Metalloberfläche mit hochgeladenen Ionen emittiert wurden. Diese Elektronen liefern ein Abbild der Verteilung der Elektronenenergie oberhalb der Austrittsarbeit  $\Phi$ . Wenn allerdings oberhalb dieser Energie eine statistische Verteilung gefunden werden kann, so wird sich diese auch unterhalb fortsetzen. In Abbildung 2.13 sind solche Energieverteilungen gezeigt. Deutlich zu sehen sind sowohl eine gewisse regelmäßige Verteilung der Elektronenenergien als auch eine deutliche Verschiebung der Verteilungen abhängig vom Ladungszustand  $q$  der auftreffenden Ionen. Nach der Relation 2.30 lässt sich aus den abfallenden Flanken der Spektren eine



**Abbildung 2.13.:** Energiespektrum aus Kupfer ins Vakuum emittierter Elektronen nach dem Beschuss mit  $\text{Ar}^{q+}$ -Ionen ( $E_{\text{kin}} = 720$  eV). Die Zahlen an den Kurven entsprechen dem jeweiligen Ladungszustand  $q$  der Ionen (aus [17]).



**Abbildung 2.14.:** Elektronentemperatur  $T_e$  nach dem Beschuss von Kupfer mit  $\text{Ar}^{q+}$ -Ionen ( $E_{\text{kin}} = 720$  eV). Die Werte wurden aus der nebenstehenden Abbildung gewonnen (aus [81]).

$$T_e \propto E_{\text{pot}}$$

Elektronentemperatur  $T_e$  abschätzen, die den jeweiligen Spektren zugeordnet werden kann und die damit vom Ladungszustand und der potenziellen Energie abhängig ist.

Der Fehler bei einer Bestimmung der Elektronentemperatur kann erheblich sein. Wie aus Abbildung 2.14 ersichtlich wird, ist es nicht eindeutig, an welchen Teil des abfallenden Spektrums die Gerade gelegt werden muss, da es keinen Teil gibt, der sich gut durch eine Gerade beschreiben ließe. Besonders deutlich wird dies am Beispiel der Spektren für  $\text{Ar}^{3+}$  und  $\text{Ar}^{9+}$ . Dass die Punkte in der Abbildung 2.14 derart gut auf einer Linie liegen täuscht ein wenig darüber hinweg. Wären Fehlerbalken angegeben, würden diese die möglichen Schwankungen in der Elektronentemperaturbestimmung anzeigen.

Stoßrate

Untersuchungen der Energieverteilung von Elektronen bei der Laserbestrahlung von Oberflächen haben ebenfalls ergeben, dass sich die Elektronenenergien durchaus durch eine thermische Statistik beschreiben lassen. Allerdings ist dies gezeigt worden, insbesondere durch Untersuchung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung, für Temperaturen, welche deutlich unter den durch den Ioneneinschlag erzeugten Temperaturen liegen. Auch für diese Arbeit interessant sind diese Arbeiten im Hinblick auf die dort ermittelte Stoßrate (d.h. Anzahl der Stöße zwischen Elektronen pro Sekunde  $f_{e-e}$ ) [82]:

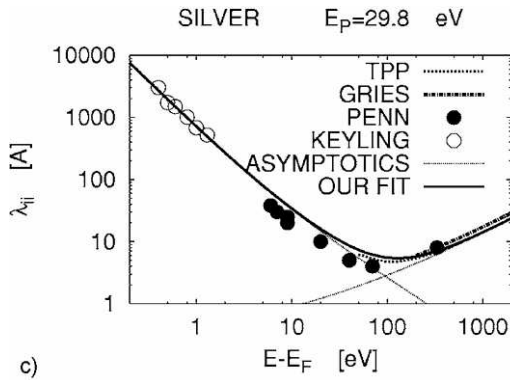
$$f_{e-e} = \tau_{e-e}^{-1} = K(E - E_F)^2 \quad (2.31)$$

Dabei gibt  $E - E_F$  an, wie weit sich der angeregte Zustand über dem Fer-

miniveau befindet. Für  $K$  ergeben sich für Gold und Silber die Werte von  $K = 0,3 (\pm 50\%)$  bzw.  $K = 0,2 (\pm 50\%) \text{ fs}^{-1}\text{eV}^{-2}$  [83].

Neben der Stoßrate ist es wichtig, den räumlichen Abstand zwischen zwei Stößen zu kennen, um daraus die Ausbreitungsgeschwindigkeit abschätzen zu können. Dieser Abstand kann als die mittlere freie Weglänge aufgefasst werden, die ein Elektron zwischen zwei Stößen zurück legt. Voraussetzung für diese Vorstellung ist, dass sich die Elektronen mehr oder weniger ungehindert frei bewegen können und damit die Leitfähigkeit des Materials bestimmen [84]. Neben den Elektronen tragen die Löcher im Valenzband ebenfalls zur Leitfähigkeit bei. Allerdings ist ihre Beweglichkeit deutlich eingeschränkter, weshalb ich mich an dieser Stelle auf die Elektronen konzentrieren möchte.

mittlere freie  
Weglänge



**Abbildung 2.15.:** Mittlere freie Weglänge  $\lambda$  in Abhängigkeit der Elektronenenergie über dem Fermi-niveau  $E - E_F$  für amorphes Silber (aus [85]). Die Punkte stellen Messwerte dar, die Linien sind theoretische Modelle.

Man stelle sich ein freies Elektron mit einer gewissen Energie vor, welches in das freie Elektronengas eindringt. Dieses freie Elektron kann aus dem Vakuum in den Festkörper gelangen oder auch von einem Ion unter der Oberfläche emittiert werden. Das Elektron wird eine gewisse Distanz  $\lambda$  durch das Elektronengas zurücklegen, bevor es mit einem Elektron zusammenstößt. Diese Distanz  $\lambda$  lässt sich statistisch erfassen als eine mittlere freie Weglänge *MFP* (englisch als *mean free path* bezeichnet). Diese ist von

der Energie des Elektrons und dem Material abhängig. Beschrieben werden kann dieser Wert mittels der *Fermi-Liquid-Theorie* [86–88]:

Fermi-Liquid-  
Theorie

$$\lambda_{ii}(E) = \frac{v_F}{a(E - E_F)^2 + b(k_B \cdot T_e^0)^2} \quad (2.32)$$

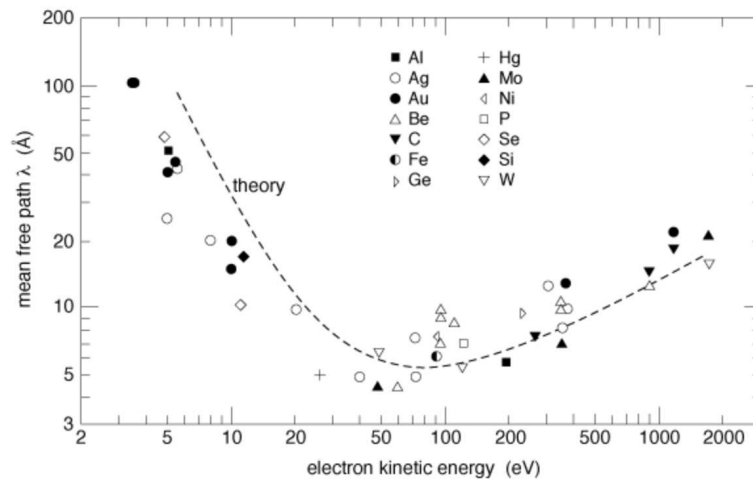
mit  $v_F$  als Fermigeschwindigkeit und  $E_F$  als Fermienergie.  $a$  und  $b$  sind jeweils materialabhängige Konstanten, welche sich in der Literatur finden lassen [83, 89] und für Silber z.B. mit  $a = 0,066 (\text{fs} \cdot \text{eV})^{-2}$  und mit  $b = 1,34 (\text{fs} \cdot \text{eV})^{-2}$  angegeben sind. Die Fermigeschwindigkeit beträgt für Silber und Gold  $1,39 \cdot 10^6 \text{ m/s}$  [80]. Damit ergeben sich mittlere freie Weglängen, die im Bereich von einem bis zu 3 nm liegen für Elektronen im Energiebereich von 1-200 eV. Als Elektronentemperatur habe ich dabei einen Wert von  $T_e^0 = 300 \text{ K}$  angenommen.

Im Vergleich dazu ist in Abbildung 2.15  $\lambda_{ii}$  für diverse Elektronenenergi-

en in Silber gezeigt. Diese Abbildung ist einer anderen Arbeit entnommen, kommt aber für die Werte von  $\lambda_{ii}$  zu annähernd gleichen Ergebnissen. Die Bezeichnung „our fit“ bezieht sich auf folgende Gleichung (aus [85]):

$$\lambda_{ii}(E) = \sqrt{E} / \left[ a(E - E_{th})^b \right] + \left[ E - E_0 \cdot e^{-B/A} \right] / [A \ln(E/E_0) + B] \quad (2.33)$$

$A$  (19,74),  $B$  (-6,6),  $a$  (42,1) und  $b$  (1,5) sind dabei materialabhängige Parameter (die Werte in Klammern gelten für Silber);  $E_0 = 1$  eV.  $E_{th}$  stellt die Energieschwelle für die Elektron-Loch-Paarerzeugung dar, die in Metallen allerdings gleich  $E_F$  ist (in Silber 5,5 eV).



**Abbildung 2.16.:** *Universelle Kurve* der mittleren freien Weglänge  $\lambda$  von Elektronen in unterschiedlichen Materialien in Abhängigkeit von der Elektronenenergie (aus [90]).

universelle  
Kurve

Auch für andere Metalle wurde ein vergleichbares Verhalten der mittleren freien Weglänge in Abhängigkeit der Elektronenenergie gefunden, so dass sich insgesamt eine *universelle Kuve* erstellen ließ (siehe Abbildung 2.16. Deswegen lassen sich durchaus experimentelle Ergebnisse vergleichen, welche an unterschiedlichen Metallen gewonnen wurden.

Eine Abschätzung der Ausbreitungsgeschwindigkeit der elektronischen Anregung lässt sich aus dem Produkt der Stoßrate  $f_{e-e}$  und der mittleren Freien Weglänge  $\lambda_{ii}$  gewinnen:

$$v_{ex} = f_{e-e} \cdot \lambda_{ii} \quad (2.34)$$

Dies kann aber nur die maximale Ausbreitungsgeschwindigkeit sein, da die Stöße nicht allesamt in eine Richtung erfolgen. Die Gleichung 2.34 gilt nur für solche Stöße, die radial vom Ort der Anregung gerichtet sind. Den drei Raumrichtungen entsprechend muss dieser Wert um den Faktor  $1/3$  korri-

giert werden (siehe auch Gleichung 4.3).

Insgesamt ergibt sich für die Abkühlung der Elektronen von der Anregungsenergie  $E_0$  (einige eV) bis auf die Gittertemperatur  $E_{th}$  ( $\approx 0,05$  eV) eine Zeit von [82]:

$$t_{th} \approx \frac{1}{2K} [E_{th}^{-2} - E_0^{-2}] \approx 700 \text{ fs} \quad (2.35)$$

Für die Abkühlung von Elektronen in Gold nach einer Anregung mit einem Laserpuls wurden Zeiten von 2–3 ps für unterschiedliche Energien ermittelt [91]. Dieser Wert liegt in der gleichen Größenordnung wie die Abschätzung in Gleichung 2.35. Innerhalb dieser Zeit muss die elektronische Anregung mindestens vom Ort des Ioneneinschlags bis zur M-I-Schichtgrenze vorgedrungen sein. Nimmt man im Idealfall den direkten Weg von der Oberfläche zur M-I-Schichtgrenze, der der Dicke der oberen Metallschicht entspricht ( $\approx 20$  nm), so ergibt sich aus der mittleren freien Weglänge  $\lambda_{ii}$  (siehe Abschnitt 3.4.3) und der Stoßrate  $\tau_{e-e}^{-1}$  eine Ausbreitungsgeschwindigkeit der Anregung von ungefähr 20–50 nm/fs. Damit erreicht die elektronische Anregung die M-I-Schichtgrenze deutlich, bevor das Elektronensystem thermalisiert ist.

Da anzunehmen ist, dass die Energie der Elektronen bis zur M-I-Schichtgrenze durch erheblich mehr Stöße übertragen wird als bei der externen Emission (siehe Abschnitt 3.4.3), sollte sich an der Grenzschicht mindestens eine von der Elektronentemperatur abhängige Verteilung einstellen, die dann mit dem MIM als energiedispersiver Detektor nachgewiesen werden kann, zumal die zu überwindende Barriere für die interne Emission kleiner ist als die Austrittsarbeit für die externe Emission.

energiedispersiver  
Detektor

Die Ergebnisse der energiedispersiven Messungen und die anschließende Diskussion befindet sich in Abschnitt 4.2.2.





## 3. Experiment

Die Bestrahlung von Proben mit hochgeladenen Ionen stellt hohe Anforderungen an den experimentellen Aufbau. Auf der einen Seite müssen die Proben hinreichend genau untersucht und bekannt sein, um beobachtete Effekte während und nach der Bestrahlung auf ebendiese zurückzuführen. Auf der anderen Seite müssen die Parameter der Ionen für die Bestrahlung genau bekannt sein, um quantitative Aussagen machen zu können. In diesem Abschnitt beschreibe ich die experimentellen Aufbauten, mit denen die Messergebnisse erzielt wurden. Das ist zum einen die Beamline IRRSUD am GANIL in Caen (siehe Abschnitt 3.3.2), zum anderen die Beamline am Institut für Allgemeine Physik an der Technischen Universität Wien (siehe Abschnitt 3.3.3).

langsame &  
schnelle HCI

An jeder der beiden Beamlines kann die Bestrahlung mit unterschiedlichen Parametern erfolgen. Dadurch werden die Experimente auf bestimmte Energien und Ladungszustände beschränkt. Um darüber hinaus Erkenntnisse zur Ion-Oberflächen-Wechselwirkung, insbesondere im Hinblick auf den Einfluss der potenziellen Energie, zu erhalten, wurde parallel zu den Experimenten in Caen und Wien eine Beamline an der Universität Duisburg-Essen am Campus Duisburg aufgebaut. Da dieser Aufbau einen wesentlichen Teil meiner Arbeit umfasst, beschreibe ich ihn in einem eigenen Kapitel (siehe Kapitel 6).

In diesem Kapitel gehe ich auf die experimentellen und technischen Grundlagen der Experimente ein, deren Ergebnisse ich in Kapitel 4 zeige und diskutiere. Dazu zählen, neben den Ionenstrahlapparaturen, auch die verwendeten Proben. Die Beschreibung einzelner Geräte findet sich in Anhang C.

### 3.1. Einige Überlegungen zum Experiment

Bevor ich auf den experimentellen Aufbau eingehe, möchte ich einige Gedanken erläutern, die einem Aufbau einer Ionenstrahlapparatur zugrunde liegen und deshalb wichtig sind.

### 3.2. Die Ionen im Experiment

Bestrahlungs-  
parameter

Zunächst möchte ich ein paar Anmerkungen zu den Ionen machen. Die Ionen selber sind zwar nur als eine Art Werkzeug für diese Bestrahlungen zu betrachten, allerdings ist es durchaus wert, sich genauer mit ihnen zu beschäftigen, da eine Reihe von Parametern gewählt und kontrolliert werden müssen, um aus dem großen Bereich der Möglichkeiten die geeignetsten auszuwählen.

- **Das chemische Element:** Aus technischen Gründen sollten die in dieser Arbeit zu ionisierenden Atome weder giftig noch korrosiv, radioaktiv usw. sein, da dies den experimentellen Aufwand ohne jeden physikalischen Nutzen erheblich steigern würde. Ein Aufheizen der Atome, um einen gasförmigen Aggregatzustand zu erreichen, würde zu einer Verbreiterung der Geschwindigkeitsverteilung der Ionen führen. Diese sollte aber möglichst schmal sein, damit alle Ionen beim Auftreffen auf die Probe die gleiche Geschwindigkeit haben. Deshalb wurden für die Experimente mit langsamen Ionen Elemente verwendet, welche schon bei Raumtemperatur gasförmig sind. Das gilt nicht für die Experimente mit den schnellen Ionen am GANIL, da bei den hohen kinetischen Energien eine thermische Verteilung vernachlässigt werden kann. Für die Verwendung in der Ionenquelle musste das Blei zunächst verdampft werden. Eine Möglichkeit zur Verwendung von Metallen bei Raumtemperatur in einer Ionenquelle bieten Metall-organische Verbindungen [92].

chemische  
Eigenschaften

Es soll vermieden werden, dass die verwendeten Ionen chemisch mit den bestrahlten Proben reagieren. Dies würde die Energiedissipation beeinflussen. Weiterhin muss bei der Wahl des chemischen Elements für die Ionen darauf geachtet werden, dass ein ausreichend hoher Ladungszustand erreicht werden kann, um einen großen Bereich möglicher potenzieller Energie zur Verfügung zu stellen. Helium z.B. liefert nur drei Ladungszustände ( $q = 0-2$ ), womit sich Effekte, die von einer Variation des Ladungszustandes verursacht werden, nur sehr schwer untersuchen lassen. Für Ionenquellen eignen sich aufgrund physikalischer und experimenteller Überlegungen Edelgase als zu ionisierendes Gas. Darüber hinaus können auch Metalle ionisiert werden. Dies ist z.B. wünschenswert, wenn besonders schwere Ionen für ein Experiment benötigt werden. Oft verwendet werden in solchen Experimenten Blei, Thorium oder Uran.

- **Die atomare Masse:** Die atomare Masse spielt eine untergeordnete Rolle in dieser Arbeit. Lediglich beim *nuclear stopping* ist sie eine entscheidende Größe. Durch *electron promotion* kann Energie von den angeregten Gitteratomen eines Festkörpers auf das Elektronensystem

übertragen werden. Insofern kann über den Zwischenschritt des *nuclear stopping* durch Variation der atomaren Masse eine Änderung in der Anregung des Elektronensystem erreicht werden. Es ist wichtig Atome mit einer konstanten Masse, d.h. isotonenreine Gase, zu verwenden, während andere Parameter variiert werden. Argon eignet sich hier besonders, da es in der Natur bereits isotonenrein vorliegt.

Isotonenrein-  
heit

- **Der Ladungszustand:** Sowohl eine EZR- als auch eine EBIT/EBIS-Ionenquelle erzeugt Ionen in Ladungszuständen, die einer gewissen statistischen Verteilung unterliegen. Der Mittelwert und die Breite der Verteilung hängen von dem verwendeten chemischen Element und zahlreichen Parametern der Ionenquelle selber ab.

Ladungsvertei-  
lung

Der Ladungszustand ist über eine Funktion direkt mit der potenziellen Energie der Ionen verknüpft. Diese potenzielle Energie ist für die Experimente mit langsamen Ionen in dieser Arbeit der entscheidende Parameter. Um eine Probe mit Ionen einer genau definierten potenziellen Energie zu bestrahlen, müssen Ionen mit nur einem bestimmten Ladungszustand aus dieser Verteilung zwischen Ionenquelle und Probe aussortiert werden. Üblicherweise geschieht dies mittels eines Ablenkmagneten ( $q/m$ -Analyse) oder eines *Wienfilters* (senkrecht zueinander stehendes magnetisches und elektrisches Feld). Für die Experimente mit den schnellen Ionen ist der Ladungszustand insofern wichtig, als dass ein hoher Ladungszustand eine größere Beschleunigung der Ionen bewirkt.

- **Die kinetische Energie bzw. Geschwindigkeit:** Jede Energiedissipation, sowohl durch *electronic stopping* als auch durch *nuclear stopping*, wird durch die kinetische Energie eines Ions bestimmt. Aus diesem Grund spielt die Geschwindigkeit des auftreffenden Ions sowohl bei den langsamen als auch bei den schnellen Ionen eine entscheidende Rolle. Um die Dissipation der potenziellen Energie untersuchen zu können, ist es unerlässlich, den Einfluss der kinetischen Energie konstant zu halten, um etwaige Effekte voneinander unterscheiden zu können. Darüber hinaus ist es sehr nützlich, die kinetische Energie der Ionen und damit ihren Einfluss so gering wie möglich zu wählen. Für die Experimente mit den schnellen Ionen musste die Energie ebenfalls konstant gewählt werden. Allerdings ist hier der entscheidende Parameter der Energieübertrag vom Ion auf den Festkörper pro zurückgelegter Wegstrecke ( $dE/dx$ ) durch das *electronic stopping*. Dieser Energieübertrag ist direkt von der Geschwindigkeit des auftreffenden Ions abhängig ( $(dE/dx) \propto v$ ). Aus dieser Überlegung ergibt sich, dass die Geschwindigkeit des Ions möglichst hoch zu wählen ist, sofern der Energieübertrag durch das *electronic stopping* noch nicht sein Maximum überschritten hat (vgl. Abb. 2.5).

$$E_{\text{kin}} \leq E_{\text{pot}}$$

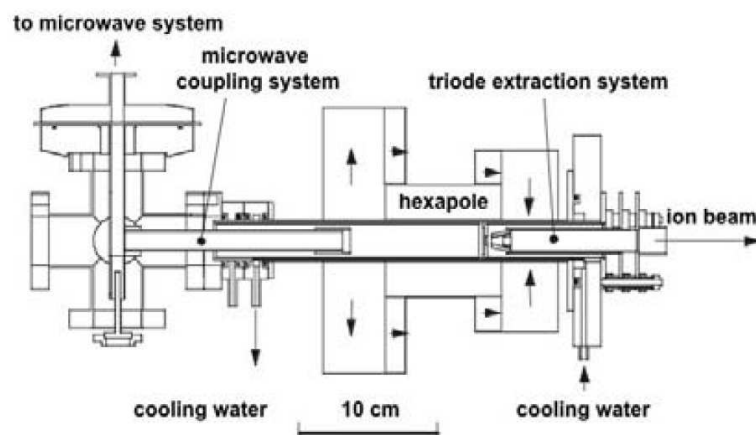
All diese Parameter der Ionen müssen bekannt sein und kontrolliert werden, um eine korrekte und reproduzierbare Durchführung der Experimente zu gewährleisten.

### 3.3. Die experimentellen Aufbauten in Caen und in Wien

Caen und  
Wien

Im Rahmen von Kooperationen fanden Bestrahlungen von Proben am GANIL (Le Grand Accélérateur National d'Ions Lourds) in Caen und in der Arbeitsgruppe Atomic and Plasma Physics am Institut für Allgemeine Physik an der Technischen Universität Wien statt. Beide Aufbauten verwenden eine Elektronen-Zyklotron-Resonanz-Quelle (ECRIS, Electron Cyclotron Resonance Ion Source [93, 94]) als Ionenquelle.

#### 3.3.1. Die Elektronen-Zyklotron-Resonanz-Quelle: ECRIS



**Abbildung 3.1.:** Schematische Zeichnung der in Wien verwendeten 14,5 GHz-Permanentmagnet-ECRIS (aus [94]). Die gezeigten Pfeile deuten die Richtung der Magnetisierung an. Insgesamt beträgt die Länge des gezeigten Aufbaus ca. 40 cm.

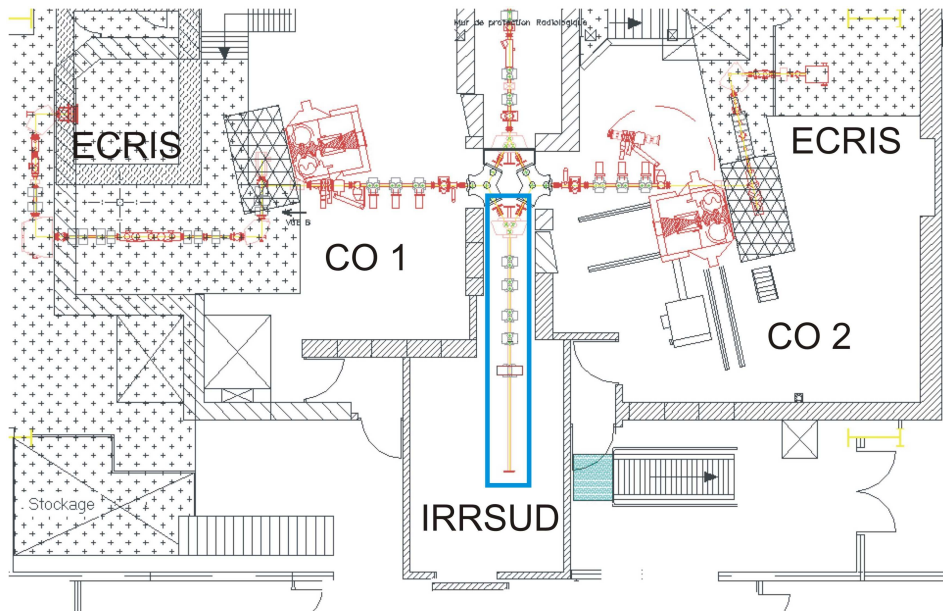
Plasma

Der Grundlegende Aufbau einer Quelle dieses Typs ist in Abbildung 3.1 gezeigt. Im Zentrum der Quelle befindet sich eine sog. EZR-Zone. Das Plasma in dieser Zone wird typischerweise von einem Magnetfeld eingeschlossen, welches der *min-B-Geometrie* entspricht. Dabei nimmt die Magnetfeldstärke von der Mitte des Plasmas nach außen hin stetig zu. Erzeugt wird dieses Feld durch vier Ringe aus Permanentmagneten und einem Hexapol vom *Halbach-Typ*. Der hier verwendete Mikrowellengenerator ermöglicht den Betrieb der

Mikrowellen

Quelle mit Frequenzen zwischen 12,75 und 14,5 GHz. Um die erzeugten Ionen aus der Quelle zu extrahieren ist eine Potenzialanordnung zwischen Quelle und Beamline montiert, die englisch mit *triode accel-decel system* bezeichnet wird. Mit diesem Aufbau können kinetische Energien von 1 kV bis 10 kV mal  $q$  erzielt werden. Um Verunreinigungen des Ionenstrahls oder Rekombinationen der MCI zu vermeiden, sollte der Druck in der Quelle  $\leq 5 \cdot 10^{-5}$  mbar sein. Bei niedrigerem Druck werden weniger Ionen erzeugt und die Strahlintensität nimmt ab, dafür werden Rekombinationen unwahrscheinlicher und die Verteilung der Ladungszustände verschiebt sich zu höheren Ladungszuständen. In jedem Experiment muss daher ein Kompromiss gefunden werden zwischen der Strahlintensität und den gewünschten Eigenschaften der Ionen. Je nach Größe der Ionenquelle können unterschiedliche Strahlintensitäten erreicht werden. Während in Wien für  $\text{Ar}^{8+}$ -Ionen nur wenige Picoampere zur Verfügung standen, können aus der EZR-Quelle in Caen, auch bei höheren Ladungszuständen, Ströme von einigen Mikroampere extrahiert werden (laut technischem Bericht [95]).

### 3.3.2. Das Experiment am GANIL in Caen



**Abbildung 3.2.:** Grundriss der Beamline IRRSUD (blauer Rahmen, siehe Abbildung 3.3) und Umgebung am GANIL. Der symmetrische Aufbau erlaubt den Betrieb mit jeweils einer der beiden ECRIS-Ionenquellen und nachfolgend einem der beiden Zyklotrons CO1 oder CO2. Das Strahlrohr zu den großen Zyklotrons verläuft entgegengesetzt von IRRSUD, in dieser Zeichnung senkrecht nach oben (aus [95]).

chemisches Element der Ionen	$^{12}\text{C}$ bis $^{238}\text{U}$	
maximale kinetische Energie $E_{\text{kin}}$	1 (C) bis 0,3 (U)	MeV/u
Energiedispersion $\Delta E_{\text{kin}}/E_{\text{kin}}$	$10^{-2}$	
Emittanz (horizontal und vertikal)	40	$\pi \cdot \text{mm} \cdot \text{mrad}$
Intensität bei Gas-Ionen	$10^{14}$	Ionen/Sekunde
Intensität bei Metall-Ionen	$10^{11}$ – $10^{13}$	Ionen/Sekunde
Ionenpakete/Sekunde	7–14	MHz
Paketlänge	2–4	ns

**Tabelle 3.1.:** Eigenschaften der Beamline IRRSUD (entnommen aus [95])

hohe  
kinetische  
Energien

Zunächst sollte ich erwähnen, dass es sich bei der Anlage GANIL um eine Ionenstrahlanlage zur Kernforschung handelt. Dementsprechend ist sie darauf ausgelegt hohe kinetische Energien zu erzeugen. Der hohe Ladungszustand der Ionen dient lediglich der besseren Beschleunigung und hat in kernphysikalischen Experimenten, meines Wissens nach, keinerlei Bedeutung. Auch für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente am GANIL war der Ladungszustand unerheblich, da die Dissipation der kinetischen Energie untersucht werden sollte. Als Projektile wurden  $\text{Pb}^{23+}$  mit  $E_{\text{kin}} = 110$  MeV und  $\text{Xe}^{23+}$  mit  $E_{\text{kin}} = 92$  MeV verwendet.

Die Bestrahlungen fanden an der Beamline *IRRSUD*<sup>1</sup> statt. Diese kann man sich als einen Abzweig vor der eigentlichen Beschleunigung der Ionen in zwei großen Zyklotrons vorstellen<sup>2</sup>. Die Ionen werden, aus der ECRIS kommend, in einem „kleinen“ Zyklotron beschleunigt und entweder zur *IRRSUD*-Beamline oder zur weiteren Beschleunigung in die großen Zyklotrons geleitet. Um möglichst kurze Unterbrechungen und einen parallelen Betrieb von *IRRSUD* und den großen Beschleunigern zu gewährleisten, ist die Anlage symmetrisch aufgebaut mit zwei ECRIS-Ionenquellen und zwei Zyklotrons.

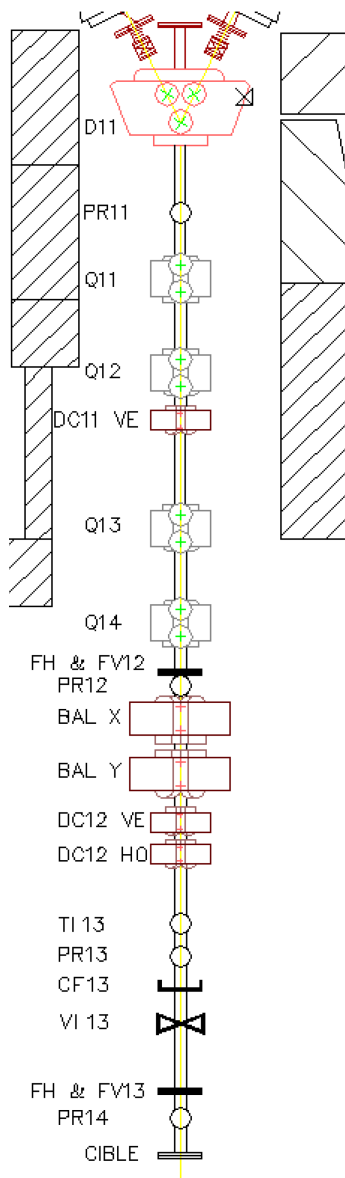
Balayage

Die Beamline *IRRSUD* verfügt über eine Einrichtung, welche franz. mit „Balayage“ (deutsch: Fegen) bezeichnet wird. Damit ist gemeint, dass der Ionenstrahl über die betrachtete Oberfläche gerastert wird, um eine möglichst homogene Bestrahlungsdichte zu erreichen. Dies wird durch eine x-y-Ablenkeinheit realisiert, wobei jeweils die x- als auch die y-Richtung über einen Sinus- oder Sägezahn-Funktionsgenerator mit den Frequenzen  $f_x$  und  $f_y$  angesteuert werden. Idealerweise wählt man beide Frequenzen unterschiedlich mit einem irrationalen Faktor  $\vartheta = f_x/f_y$  und  $\vartheta > 10$ , um sicher zu

<sup>1</sup>Der Name *IRRSUD* stellt ein Akronym aus franz. *Irradiation* für Bestrahlung und franz. *sud* für süd, der geografischen Ausrichtung, dar.

<sup>2</sup>Eine Beschreibung des GANIL und des Zyklotronprinzips findet sich in [96]

stellen, dass die gesamte Probe lückenlos bestrahlt wird innerhalb der Zeit, welche aus der gewünschten Fluenz und der Ionenstrahlintensität ermittelt wird. Diese Berechnung erfolgt an *IRRSUD* vollautomatisch, sodass nur die gewünschte Fluenz in den Steuerungsrechner eingegeben werden muss.



**Abbildung 3.3.:** Die Elemente der IRRSUD-Beamline (Strahlrichtung von oben nach unten) Qxx: Quadrupolmagnet; Dxx: Dipolmagnet; DCxx: Dipole zur Korrektur; BAL: „Balayage“; PRxx: Profilmonitore; FH & FV: Blenden; CF: Faradaycup (aus [95])

Die Bestrahlung der Proben am Ende der Beamline erfolgte unter UHV-Bedingungen ( $p < 5 \cdot 10^{-9}$  mbar) auf einem Transferstab. Die Rotation des Transferstabes ermöglichte eine Bestrahlung unter streifendem Einfall. Die Genauigkeit der Winkeleinstellung war aufgrund der Markierung am Transferstab auf abgeschätzte  $0,5^\circ$  begrenzt. Eine Ladungskompensation erfolgte nicht. Um sicher zu gehen, dass die Probe vom Strahl getroffen wurde, wurde vor der Bestrahlung der Proben eine Kunststoffolie auf dem Probenhalter bestrahlt. Deutlich erkennbar zeigte sich eine kreisrunde Verdunkelung an der Stelle, an der der Ionenstrahl aufgetroffen war.

Nach der Bestrahlung wurden die Proben direkt in ein UHV-AFM/STM (ein kombiniertes Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskop des Herstellers OMICRON) transferiert, welches an der Beamline montiert worden war. Je nach bestrahltem Material war bis zur Untersuchung im AFM eine Wartezeit bis hin zu einigen Stunden nötig, da die Proben teilweise stark elektrostatisch aufgeladen waren. Da die Proben bis zur Untersuchung unterbrechungsfrei unter UHV-Bedingungen aufbewahrt wurden, können Effekte durch Reaktion mit Luft ausgeschlossen werden. Ein späterer Vergleich mit Messungen an Luft unter Laborbedingungen zeigte allerdings keinen Unterschied zu den UHV-Messungen. Dies gilt allerdings nicht generell, sondern nur für die in dieser Arbeit verwendeten Materialien ( $\text{SrTiO}_3$ ). Im Fall von bestrahltem  $\text{CaF}_2$  konnte eine Veränderung der Oberfläche an Luft festgestellt werden.

Eine genauere Auflösung der Probenoberflä-

AFM im UHV

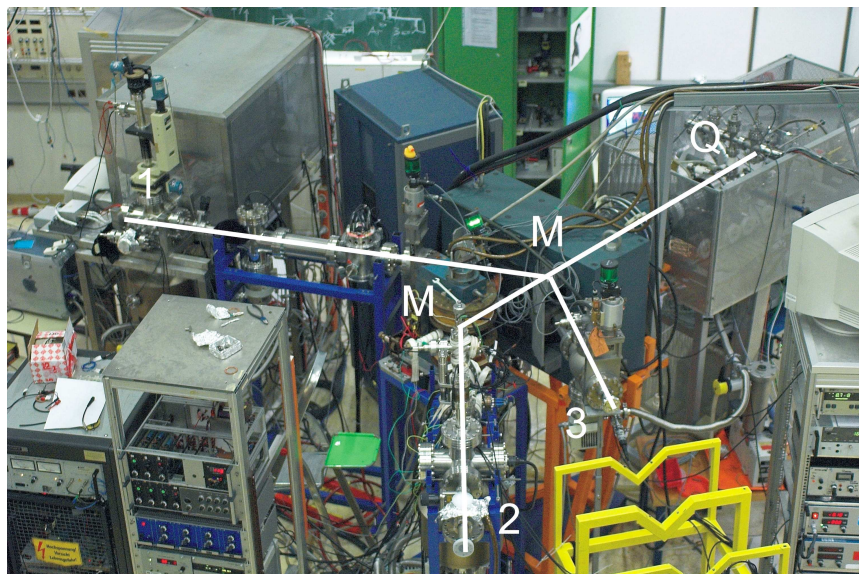
eingeschränkte  
Auflösung



che als in Abschnitt 4.1.2 gezeigt, war nicht oder nur sehr schwer zu erreichen, da durch die Vakuumpumpen der Beamline Erschütterungen und Vibrationen auf das Rasterkraftmikroskop übertragen wurden.

### 3.3.3. Das Experiment an der TU Wien

Bei dem Aufbau an der TU Wien handelt es sich nicht um eine Großforschungsanlage wie am GANIL, sondern vielmehr um eine Apparatur mit kleineren äußeren Abmessungen, die durchaus mit der, als Teil dieser Arbeit entstandenen HICS-Beamline, vergleichbar ist.



**Abbildung 3.4.:** Foto der Beamline an der TU Wien. Von der Ionenquelle Q wurden die Ionen über zwei Magnete M zum Experiment 1,2 oder 3 geleitet. Unser Experiment fand an Platz 2 statt.

Als Quelle findet auch hier, wie auch am GANIL, eine ECRIS Anwendung. Genau diese Quelle wird in Referenz [94] beschrieben. Der weitere Aufbau der Beamline besteht aus einer Ionenextraktion an der Quelle, einem Magneten zur Ladungstrennung und einem weiteren Magneten, der den Ionenstrahl in eine der drei Strahlrohre zu den Experimenten lenkt.

Die Bestrahlung der Proben erfolgte auf einem Manipulator aus der Arbeitsgruppe von Professor Andreas Wucher. Dort war dieser Manipulator bereits im Einsatz für Experimente zur Bestrahlung von MIM-Detektoren (siehe Abschnitt 3.4.3). Der Manipulator in der HICS-Apparatur (siehe Abbildung 3.18) wurde nach dem Muster dieses Manipulatorkopfes entworfen.



Die wesentlichen Bauteile des Kopfes sind zum einen der Faradaycup zur Messung des Primärionenstroms und zum anderen die Aufnahme für den Probenhalter, in der der Probenhalter samt MIM befestigt wird und von dem aus die elektrischen Kontakte nach außen geführt werden. Ebenso wurde die zu diesen Experimenten gehörige Messtechnik, insbesondere die Stromverstärker (siehe Anhang C.2.2), mit nach Wien genommen und dort verwendet. Die Verwendung dieser speziellen Stromverstärker wird erforderlich, da die MIMs eine Kapazität darstellen und diese an einem Eingang eines herkömmlichen Stromverstärkers bei einem derart großen Verstärkungsfaktor (bis zu  $10^{10}$ ) zu einem deutlichen Signalrauschen führen würde. Eine Messung kleiner Ströme von wenigen Picoampere, wie sie bei den höheren Ladungszuständen auftreten, wäre ansonsten mit einem relativ großen Fehler behaftet, wenn nicht gar unmöglich.

spezielle  
Stromverstärker

Das Einstellen der kinetischen Ionenenergie wurde durch die Änderung zweier experimenteller Parameter vorgenommen:

1. Die Extraktionsspannung der ECRIS wurde variiert. Entsprechend dem durch den Magneten selektierten Ladungszustand wurde nach Möglichkeit eine Extraktionsspannung gewählt, so dass  $E_{\text{kin}} = U_{\text{ex}} \cdot q$  der gewünschten kinetischen Energie entsprach. Dies war jedoch nicht für alle Ladungszustände möglich, da sich die Quelle nicht immer mit der gewünschten Extraktionsspannung betrieben ließ oder die extrahierten Ionenströme zu klein waren. In diesen Fällen mussten die Ionen zusätzlich abgebremst werden.
2. Die Probe wurde auf ein positives Potenzial  $U_{\text{brems}}$  gelegt, um die Ionen über das elektrische Gegenfeld abzubremesen. Daraus ergab sich zunächst das Problem, dass alle Messgeräte auf das Potenzial  $U_{\text{brems}}$  gelegt werden mussten, was die Handhabung deutlich erschwerte. Die Bedienung der Messgeräte erfolgte über isolierende Kunststoffstäbe. Die Handhabung des Manipulators erfolgt per Hand, allerdings mit Hochspannungsschutzhandschuhen.

Gegenfeld

Während des ersten Experiments in Wien gestaltete sich das Hochlegen der Probe auf eine Spannung  $U_{\text{brems}}$  als problematisch, da durch das positive Potenzial zusätzlich Elektronen eingefangen wurden, welche in der Apparatur als Sekundärelektronen bei Kollisionen zwischen Ionen und Bauteilen der Apparatur entstanden. Der genaue Ursprungsort dieser Sekundärelektronen ist nicht bekannt. Leider ließ sich diese Fehlerquelle in der Zeit des Aufenthaltes an der TU Wien nicht beseitigen und wir konnten nur durch die Variation der Extraktionsspannung die kinetische Energie einstellen. Aus diesem Grund konnte keine Bestrahlung mit  $\text{Ar}^+$  erfolgen (siehe Abbildung 4.18).

### 3.4. Die beschossenen Proben

Für die Wechselwirkung eines Ions mit einer Oberfläche ist es nicht nur wesentlich, welches Ion verwendet wird, sondern auch auf welche Oberfläche es auftrifft. Dabei ist das wichtigste die elektrische Leitfähigkeit des beschossenen Materials, da dies die entscheidende Eigenschaft für einen Ladungsausgleich und eine Ausbreitung der elektronischen Anregung darstellt.

Metalle &  
Isolatoren

In dieser Arbeit wurden sowohl Isolator- als auch Metalloberflächen mit Ionen bestrahlt. Die Metalle, genauer gesagt die Metall-Isolator-Metall-Dünnschicht-Systeme, wurden nur bei den Experimenten mit langsamen Ionen verwendet (Bestrahlung an der TU Wien), da eine Bestrahlung mit schnelleren Ionen zu einer größeren Eindringtiefe und damit unweigerlich zu einer Zerstörung der Probe geführt hätte. Die Isolatoren ( $\text{SrTiO}_3$ ) wurden sowohl mit schnellen (Bestrahlung am GANIL) als auch mit langsamen Ionen bestrahlt (Bestrahlung in Duisburg). Bei den Versuchen mit langsamen Ionen wurden  $\text{SrTiO}_3$ -Proben verwendet, welche z.T. mit Graphen bedeckt waren.

In diesem Abschnitt werde ich kurz auf die Eigenschaften der verwendeten Proben eingehen.

#### 3.4.1. Isolatoren

hohe Ladungs-  
&  
Energiedichten

Für die Untersuchung der Wechselwirkung hochgeladener Ionen bieten Isolatoren die Eigenschaft, dass sowohl die elektrische Ladung als auch die elektronische Anregung vergleichsweise schlecht von der Einschlagstelle in den umgebenden Festkörper ausbreiten. Dabei ist es gleich, ob die elektronische Anregung durch die Abregung eines langsamen hochgeladenen oder durch das *electronic stopping* eines schnellen (hochgeladenen) Ions hervorgerufen wird. Die Folge sind hohe Ladungs- und Energiedichten, welche, im Vergleich zu Metallen, über einen längeren Zeitraum an der Einschlagstelle existieren. Diese führen zu bleibenden Materialmodifikationen in Form von hügelartigen Defekten an Isolatoroberflächen, welche durch den Einschlag eines einzelnen Ions verursacht wurden [12]. Auf Metall- und Halbleiteroberflächen konnte diese Defektbildung so nicht nachgewiesen werden [97].

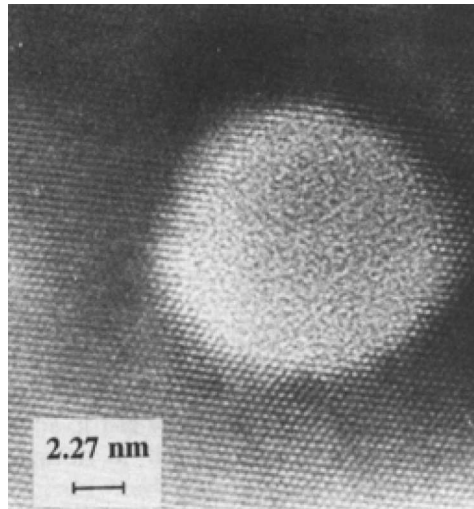
Eine direkte Untersuchung der Energiedissipation bei der Wechselwirkung hochgeladener Ionen mit Oberflächen ist aufgrund der Zeitskala, auf der sich diese Prozesse abspielen (einige Femtosekunden bis zu wenigen Picosekunden), sehr schwierig. Lediglich die Elektronenemission oder kalorimetische Messungen zur Erwärmung des Festkörpers sind möglich, bieten aber keinerlei zeitliche Auflösung. Isolatoren bieten aufgrund ihrer bleibenden Veränderungen die Möglichkeit, Rückschlüsse auf die abgelaufenen Prozesse zu ziehen. Eine Methode zur Oberflächenuntersuchung bietet das Rasterkraftmikroskop. Im Gegensatz zum Rastertunnelmikroskop kann damit die To-

pografie sowohl leitfähiger als auch nicht leitfähiger Oberflächen untersucht werden.

Obwohl mit einem Rasterkraftmikroskop Oberflächenstrukturen mit einer Größe von unter einem Nanometer berührungsfrei ermittelt werden können [99], so ist dies nicht bei jedem Material möglich. Hoch aufgelöste Rasterkraftmikroskopaufnahmen von Isolatoroberflächen sind nach meinem Kenntnisstand sehr selten [98], weshalb es entsprechend schwierig ist, eine Aussage über die atomare Struktur der Defekte zu treffen und damit auch die entsprechenden Schlüsse über die abgelaufenen Prozesse ziehen zu können.

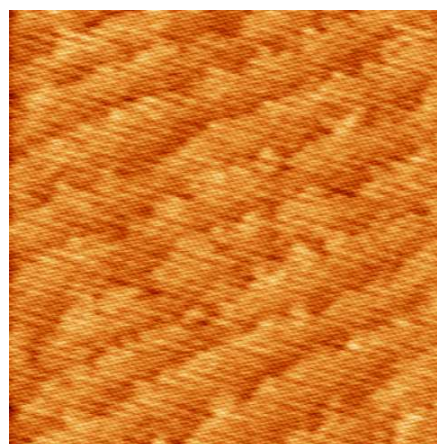
Die Untersuchung von ioneninduzierten Defekten auf Isolatoroberflächen hinsichtlich ihrer Größe (Höhe und Ausdehnung auf der Oberfläche) ist hingegen vergleichsweise gut zu realisieren, da die zu untersuchenden Strukturen eine Ausdehnung von zig Nanometern und eine Höhe bis zu einigen Nanometern aufweisen. Erweisen sich die erzeugten Defekte als stabil, so kann die Untersuchung nach der Bestrahlung an Luft erfolgen. Somit ist es möglich, eine größere Anzahl von Proben zu untersuchen, um auch eine evtl. statistische Verteilung erfassen zu können. Die Rückschlüsse auf die Prozesse der Energiedissipation sind in diesem Fall sehr beschränkt, da die experimentellen Informationen alleine aus den Abmessungen und der Stabilität der erzeugten Defekte bestehen.

Zusammen mit theoretischen Betrachtungen und rechnergestützten Modellierungen [100] konnten so zwei Modelle entwickelt werden, welche die Entstehung von Defekten auf einer Isolatoroberfläche durch Ionenbeschuss zu beschreiben vermögen: das *Thermal-Spike*-Modell [30, 101], und das *Coulomb-Explosion*-Modell [31]. Beide Modelle haben aber die gemeinsame Eigenschaft, dass sie keine detaillierten Aussagen über die einzelnen Prozesse und die Wechselwirkungen



**Abbildung 3.5.:** Rasterkraftmikroskopaufnahme eines ioneninduzierten (Pb-Ionen, 62 MeV) Defektes auf einer  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>-Oberfläche (aus [98]).

Defekte gut  
nachweisbar



**Abbildung 3.6.:** Rasterkraftmikroskopaufnahme ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ) einer unbestrahlten SrTiO<sub>3</sub>-Oberfläche. Deutlich zu erkennen sind die atomaren Stufenkanten.

zwei Modelle

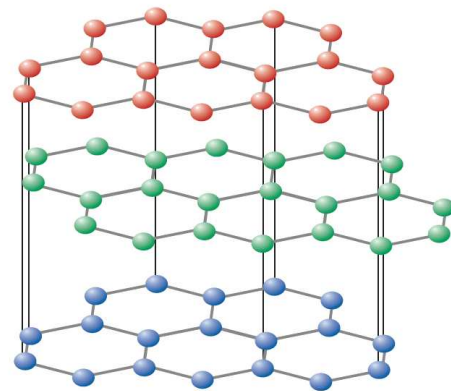
der Prozesse untereinander liefern können, die zwischen dem Energieeintrag durch das Ion und den letztendlich verbleibenden Defekten ablaufen.

Für die Bestrahlungen unter streifendem Einfall wurde  $\text{SrTiO}_3$  als Isolator zur Bestrahlung ausgewählt, da  $\text{SrTiO}_3$  u.a. Eigenschaften aufweist, die es für Anwendungen als Katalysator [102] oder aufgrund der hohen Dielektrizität [103] interessant machen. Aus experimenteller Sicht war ein weiteres Argument, dass  $\text{SrTiO}_3$  kommerziell über den Kristallhandel (*Crystec*, Berlin) in der gewünschten Form (Probengröße und -qualität) erhältlich war und dass die Proben ohne weitere Präparation (evtl. Abwischen mit Aceton) für die Bestrahlungsexperimente verwendet werden konnten. Rasterkraftmikroskopaufnahmen vor den Bestrahlungen zeigten jeweils eine saubere Probenoberfläche mit atomaren Stufenkanten. Die typische Rauigkeit war dabei ausreichend gering ( $\text{RMS} < 1 \text{ nm}$ ), um eventuelle Defekte nach der Bestrahlung eindeutig identifizieren zu können. Ein weiteres Argument für  $\text{SrTiO}_3$  war, dass dieses Material abwechselnd Schichten relativ hoher und niedriger Elektronendichte aufweist (siehe Abb. 4.3). Zudem ist  $\text{SrTiO}_3$  interessant als Material für elektronische Bauteile aufgrund seiner hohen Dielektrizität und als Substrat für Hochtemperatursupraleiter. Diese Anwendungen sollen aber nicht Gegenstand dieser Arbeit sein.

### 3.4.2. Graphen

einatomare  
Schicht  
Kohlenstoff

Bei Graphen handelt es sich um eine perfekte einatomare Schicht Kohlenstoff, welcher zweidimensional in einer hexagonalen Honigwabenstruktur angeordnet ist. Aber auch bei mehreren einatomaren Schichten übereinander findet man die Bezeichnung Graphen. Hierbei muss man zwischen einer Monolage Graphen und mehrlagigem Graphen unterscheiden. Wichtig dabei ist, dass die einzelnen Schichten in sich mechanisch stabil, untereinander aber nur sehr schwach gebunden sind. Auf dieser Tatsache beruht auch eine Methode zur Präparation von Graphen auf einem Substrat (z.B.  $\text{SrTiO}_3$  oder  $\text{SiO}_2$ ). Bei der *Exfoliation* werden mittels handelsüblichem Klebeband einzelne Graphenschichten von einem Stück Graphit (HOPG) abgezogen und auf das Substrat gedrückt [105, 106].



**Abbildung 3.7.:** Mehrere Schichten Graphen (hier rot, grün und blau dargestellt) bilden Graphit. Jede Schicht Graphen weist in zwei Dimensionen die typische hexagonale Struktur des Kohlenstoffs auf (aus [104]).

Graphen weist eine Reihe von Eigenschaften auf, die in den letzten Jah-

ren zahlreiche wissenschaftliche und technische Untersuchungen zur Folge hatten. Eine dieser Eigenschaften ist, dass sich das Leitungs- und Valenzband an sechs Punkten berühren. Das hat zur Folge, dass die Energie in der Nähe dieser Punkte linear vom Impuls abhängt, wie es bei relativistischen (masselosen) Teilchen der Fall ist. Dies ergibt sich aus dem *Tight-Binding*-Modell [107]. Ebenfalls interessant ist, dass die Wellenfunktion aufgrund der zweiatomigen Basis eine Spinorstruktur ausweist. Daraus ergeben sich wiederum Änderungen des Quanten-Hall-Effektes [108, 109].

Für die Bestrahlung mit hochgeladenen Ionen interessiert in erster Linie die elektrische Leitfähigkeit. Diese ist vergleichbar mit der eines Halbleiters bzw. mit der eines Metalls und liegt damit deutlich über der des Isolator-Substrats.

### 3.4.3. MIMs

Wie bereits erwähnt, ist der Hauptenergiedissipationskanal für hochgeladene Ionen die elektronische Anregung. Im Rahmen dieser Arbeit sollte untersucht werden, inwiefern sich Metall-Isolator-Metall-Dünnschicht-Systeme (kurz MIM) eignen, eine solche elektronische Anregung nachzuweisen und eventuell quantifizieren zu können. Bisherige Arbeiten beschäftigten sich entweder mit der Emission von Elektronen vor und während des Ioneneinschlags oder versuchen die Energiedissipation indirekt nachzuweisen [17].

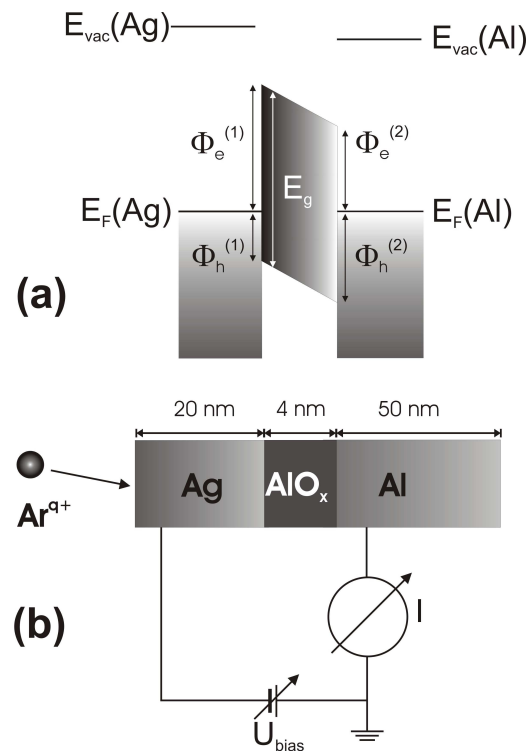
MIM

#### MIM-Grundlagen

Die Idee hinter der Anwendung von MIMs als Nachweis der internen Energiedissipation beruht darauf, dass Messungen egal welcher Art innerhalb eines Festkörpers im weitesten Sinne, nicht möglich sind. Alle Messungen finden an der Oberfläche statt und ihre Aussage reicht, je nach physikalischen Prinzip (z.B. Austrittstiefe der Elektronen), mehr oder weniger tief in den Festkörper hinein. Der MIM stellt keinen Festkörper im strengen Sinn dar. Die entscheidende Eigenschaft ist, dass der MIM mit der Ag-AlO<sub>x</sub>-Grenzfläche eine definierte Grenzfläche besitzt, die durchaus mit einer Oberfläche vergleichbar ist, der eigentlichen Oberfläche, die zum Vakuum gerichtet ist und die mit den Ionen beschossen wird, abgewandt ist. Somit lassen sich einige der Effekte untersuchen, die sich durch den Ionenbeschuss in die Tiefe des Festkörpers fortsetzen würden. Dabei ist der MIM so zu wählen, dass er verschiedenen Anforderungen der Experimente dieser Arbeit genügt.

Grenzfläche

Nachweis  
elektronischer  
Anregung



**Abbildung 3.8.:** Schematische Zeichnung eines MIMs. (a) Das potenzielle Schema und (b) die prinzipielle elektrische Kontaktierung.

Der MIM als Detektor elektronischer Anregungen funktioniert derart, dass sich in der vom Beschuss abgewandten Elektrode, also der unteren Metallschicht, eine Ausbeute an Elektronen nachweisen lässt. Dieser Nachweis wurde schon für elektronische Anregungen durch chemische Reaktionen [110] und Photoemission [111, 112] verwendet. Auch die elektronische Anregung durch die kinetische Energie von Ionen und Neutralteilchen konnte mit Hilfe von MIMs nachgewiesen werden [113, 114]. Allen Experimenten gemein ist die elektronische Anregung in der oberen Metallschicht. Nach J. Kadlec sind folgende Schritte beim Nachweis elektronischer Anregungen mit einem MIM zu bedenken [111]:

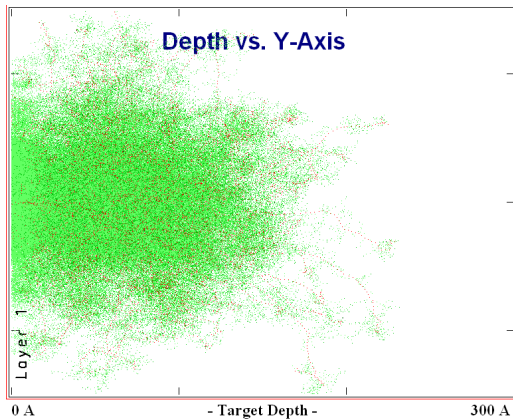
1. Anregung der Elektronen: Dies ist der „Motor“ der gesamten Energiedissipation im MIM, mit der sich eine Anregungsfunktion  $P(E, x)$  mit der Anregungsenergie  $E$  und der Einheitslänge  $x$  in Richtung der Schichtgrenze definieren lässt. Die Anregung der Elektronen durch HCIs wird in den Abschnitten 2.3.1 und 2.3.2 beschrieben.
2. Transport der elektronischen Anregung: Durch elastische und inelastische Streuung der Elektronen untereinander breitet sich die Anregung in der oberen Metallschicht aus. Schließlich erreicht sie mit einer bestimmten Energieverteilung die Elektronen an der Metall-Isolator-Schichtgrenze. Dieser Transport ist Gegenstand des Abschnitts 3.4.3.
3. Transport über oder durch die Barriere: Abhängig von der Beschaffenheit der Barriere kann einem Elektron, abhängig von seiner Energie, eine Wahrscheinlichkeit zugeordnet werden, mit der es die Barriere überqueren und zur Ausbeute beitragen kann, die in der unteren Metallschicht gemessen wird. Der MIM und insbesondere die Beschaffenheit der Barriere werden in diesem Abschnitt noch beschrieben.

Isolatorbarriere

Kennt man die Eigenschaften des MIMs und die Mechanismen des Transportes der elektronischen Anregung innerhalb der oberen Metallschicht, insbe-



sondere der Energieverteilung der Elektronen an der Schichtgrenze, kann ein Rückschluss auf die elektronische Anregung gezogen werden, die durch die Ionen über, an und unter der Oberfläche stattgefunden haben muss. Zuerst muss allerdings untersucht werden, ob sich MIMs auch als Nachweismöglichkeit für diese Art der elektronischen Anregung eignen und die Anforderungen erfüllen. Auf diese Anforderungen gehe ich im Folgenden ein.



**Abbildung 3.9.:** TRIM-Simulation [38] der Stoßkaskaden, die beim Einschlag von Ar-Ionen auf eine 30 nm starke Silberschicht mit  $E_{\text{kin}}=10$  keV entstehen. Die Ionen kommen von links angefliegen und die Oberfläche befindet sich am linken Bildrand bei „0 Å“.

Die Ionen kommen von links angefliegen und die Oberfläche befindet sich am linken Bildrand bei „0 Å“. Die Silberschicht mindestens so dick gewählt werden, dass keine Ionen durch sie hindurch in das Oxid gelangen und dieses dotieren oder lokal zerstören, was eine Änderung der elektronischen Eigenschaften des MIMs zur Folge hätte. Berechnungen vor den Bestrahlungen haben gezeigt, dass bei  $E_{\text{kin}} < 12$  keV eine Schichtdicke von 25 nm ausreichend ist, um sicherzustellen, dass keine oder kaum Primärionen die Oxidschicht erreichen können. Ebenfalls durch die kinetische Energie wird die sogenannte *Sputter-Rate* bestimmt, d.h. wie viele der Silberatome von der Oberfläche nach einem Einschlag eines Ions aufgrund des *nuclear stoppings* emittiert werden. In dem hier vorliegenden Fall kann ich aufgrund von TRIM-Berechnungen [38] davon ausgehen, dass die *Sputter-Rate* (d.h. die Anzahl der Atome, die pro auftreffendem Ion aus der Oberfläche gelöst werden) in der Größenordnung zwischen 1 und 10 liegt, dass also pro auftreffendem Ion ein bis zehn Silberatome entfernt werden. Damit lässt sich abschätzen, dass bei den typischen verwendeten Fluenzen mehrere hundert bis einige tausend einzelne Beschüsse erfolgen können, bis im Mittel eine Atomlage Silber abgetragen ist. Dies würde aber noch nicht die Eigenschaften des MIMs soweit verändern, dass dies für die Experimente in dieser Arbeit relevant wäre. In Abbildung 4.15 ist gezeigt, dass der MIM unter Beschuss absolut stabil bleibt. Auch unter Bestrahlungen von

Zuerst muss der MIM unter Ionenbeschuss stabil sein. Eine sofortige oder schnelle Zerstörung würde Messungen, wenn nicht unmöglich, so doch zumindest schwer reproduzierbar machen. Der Beschuss mit Ionen, deren Parameter vorher bekannt sind, darf keine nennenswerte Veränderung der Eigenschaften des MIMs bewirken. Als wichtigste Parameter der Ionen sind zum einen die kinetische Energie und die Fluenz zu nennen. Die kinetische Energie ist deshalb so wichtig, weil sie die mittlere Eindringtiefe der Ionen in die obere Silberschicht bestimmt. Deshalb muss die Sil-

Stabilität

Sputter-Rate

Reproduzier-  
barkeit

1,5 s Dauer waren keine Abweichungen erkennbar und das Verhalten des MIMs konnte genau reproduziert werden. Dies konnte auch schon bei dem Beschuss mit einfach geladenen Ionen und Neutralteilchen beobachtet werden [113, 114]. Es ist zwar möglich, die elektronischen Eigenschaften des MIMs zu beeinflussen (siehe Abschnitt 3.4.3), allerdings unter Bedingungen, wie sie in den Bestrahlungsexperimenten mit den Ionen nicht auftraten. Deshalb kann ich sagen, dass die MIMs für meine Anforderungen unter Beschuss ausreichend stabil sind.

## Nachweis

Eine zweite Anforderung an die MIMs ist die Tatsache, dass der Nachweis elektronischer Anregungen mit ihnen überhaupt messbar ist. Dabei beruht der Nachweis im Prinzip darauf, dass in der oberen Elektrode durch die Energiedissipation einzelne Elektronen ausreichend Energie erhalten, um die Isolatorbarriere zwischen den beiden Metallelektroden überwinden zu können. Solange keine Anregung erfolgt und keine Potenzialdifferenz zwischen den beiden Metallfilmen besteht, fließt kein elektrischer Strom, d.h. die Barriere wird von keinem Ladungsträger überwunden. Im Gegensatz dazu sollte unter Beschuss mit Ionen ein Strom in der unbeschossenen unteren Elektrode messbar sein. Dieser muss dann durch Ladungsträger hervorgerufen worden sein, welche die Isolatorbarriere überwunden haben. Dies erfordert, dass die Barriere hoch genug ist, um einen eventuellen Blindstrom zu vermeiden, allerdings auch nicht zu hoch ist, so dass sie noch von einigen angeregten Ladungsträgern überwunden werden kann. Wie bereits erwähnt, darf die obere Metallelektrode nicht zu dünn sein, um ein Durchdringen der Ionen zu vermeiden. Andererseits darf die obere Metallschicht auch nicht zu dick sein, da die angeregten Ladungsträger die Isolatorbarriere erreichen müssen, ohne dass sich dabei eine eventuelle Energieverteilung dermaßen aufweitet, dass nicht mehr ausreichend Ladungsträger vorhanden sind, die die erforderliche Energie haben, um die Barriere zu überwinden.

Höhe der  
Barriere

## Energiewerte

In Abbildung 3.8(a) ist ein stark vereinfachtes eindimensionales Energiediagramm für einen MIM gezeigt. Beidseitig der Oxidbarriere in der Mitte befinden sich die beiden Metallschichten. Durch den direkten Kontakt zwischen Metall und Isolator werden Zustände im Leitungsband des Isolators durch

Parameter	Symbol	Wert
Fermienergie Aluminium	$E_F^{Al}$	11,6 eV
Fermienergie Silber	$E_F^{Ag}$	5,5 eV
Überlapp	$E_F^{Al} - E_F^{Ag}$	6,1 eV
Barrierrhöhe der Al-Seite	$\Phi_e^{Al}$	2,4 eV
Barrierrhöhe der Ag-Seite	$\Phi_e^{Ag}$	3 eV
Bandlücke im Oxid	$E_{gap}^{ox}$	8,3 eV

**Tabelle 3.2.:** Liste der Energiewerte für einen Ag-AlO<sub>x</sub>-Al-MIM. Die Werte wurden der Literatur entnommen ([80, 115, 116]).



einen Diffusionsstrom mit Elektronen aus dem Metall besetzt [117]. Durch die Verschiebung dieser Elektronen entsteht eine Raumladung, deren Ergebnis ein Driftstrom von Elektronen zurück in das Metall ist. Letztendlich bildet sich ein Gleichgewichtszustand aus Diffusions- und Driftstrom. In dem vorliegenden Fall des MIMs geschieht dies an beiden Metall-Isolator-Schichtgrenzen, so dass sich insgesamt eine Potenzialbarriere aufbaut. Die Höhe der Barriere ist dabei durch die Austrittsarbeit  $W_i$  und die Elektronenaffinität  $\Psi_i$  wie folgt bestimmt:

$$\Phi_e^i = W_i - \Psi_i \quad (3.1)$$

In dem hier vorliegenden Fall sind die beiden Metalle nicht identisch, sondern weisen unterschiedliche Werte in Gleichung 3.1 auf. Somit entsteht eine asymmetrische, trapezförmige Barriere. Ebenfalls kommt es durch die beiden unterschiedlichen Metalle zur Bildung eines intrinsischen elektrischen Feldes im Isolator  $E_i = (\Psi_e^{II} - \Psi_e^I)/(e \cdot d)$ , auf das ich weiter unten nochmal eingehen werde.

trapezförmige  
Barriere

Die entsprechenden Energiewerte für das Beispiel eines Al-AlO<sub>x</sub>-Al-MIMs können der Tabelle 3.2 entnommen werden. Der für den Nachweis der internen Emission mit einem MIM wichtigste Energiewert ist die Barrierenhöhe über das Oxid auf der Seite des beschossenen Metalls. In einem Al-AlO<sub>x</sub>-Al-MIM müssen die Elektronen demnach eine Barrierenhöhe von 3,9 eV überwinden, um zu dem internen Strom beitragen zu können. Im Vergleich dazu müssen Elektronen, die als externe Emission aus dem Silber ins Vakuum entweichen, eine Austrittsarbeit von 4,26 eV überwinden [60].

Zu den gegebenen Energiewerten aus Tabelle 3.2 besteht die Möglichkeit, die Energiewerte durch das Anlegen einer Spannung  $U_{\text{bias}}$  an die beiden Metallelektroden des MIMs in Grenzen zu variieren. Damit kann die Barriere sowohl für Elektronen als auch für die Löcher variiert werden, was sich in einer Variation der Transmisson zeigen sollte.

Biasspannung

### Transport der elektronischen Anregung im MIM

Die Abregung der Ionen und damit die Anregung der Festkörperelektronen findet entweder schon über der Oberfläche oder knapp darunter statt, wenn man eine Abregungsdauer von ungefähr 10 fs [118], zumindest aber unter 21 fs annimmt [66]. Da die Anregung in der unteren Elektrode nachgewiesen werden soll, müssen die Elektronen an der Grenze zwischen oberer Metallschicht und Oxidbarriere genügend Energie besitzen, um diese zu überwinden. Die Schichtdicke der oberen Metallelektrode (typischerweise  $\geq 15$  nm) ist aber deutlich größer als die mittlere freie Weglänge. Abhängig von diesen beiden Werten wird es zu einer mittleren Anzahl  $n$  an Stößen zwischen den primär angeregten Elektronen und den Elektronen des Fermigas kommen,

Abregungs-  
dauer

Elektronen-  
temperatur

die wiederum mit anderen Elektronen kollidieren. Über diese Stöße wird die Energie der primär angeregten Elektronen von der Oberfläche zur Grenzschicht transportiert. Je größer die mittlere Anzahl  $n$  der Stöße der Elektronen untereinander, desto mehr wird sich die Geschwindigkeits- und damit Energieverteilung der Elektronen einer statistischen Beschreibung annähern, die es erlaubt, den Begriff der *Elektronentemperatur*  $T_e$  zu definieren.

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron die M–I–Schichtgrenze erreicht, ohne mit einem anderen Elektron zu stoßen, ergibt sich wie folgt:

$$P(\lambda_{ii}) = \int_0^{2\pi} \frac{1}{4\pi} \exp\left(-\frac{d_{\text{Deckelektrode}}}{\lambda_{ii}(E) \cdot \cos \vartheta}\right) 2\pi \sin(\vartheta) d\vartheta \quad (3.2)$$

$$\approx \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{d_{\text{Deckelektrode}}}{\lambda_{ii}(E)}\right) \quad (3.3)$$

Dabei wurde vorausgesetzt, dass die Elektronenemission isotrop und oberhalb oder direkt an der Oberfläche erfolgt. Somit ist noch die ganze Distanz  $d_{\text{Deckelektrode}}$  zu überwinden, welche durch die Stärke der oberen Metallschicht gegeben ist. Die Integration erfolgt über einen angenommenen Kegel hin zur M–I–Schichtgrenze.

## Die Isolatorbarriere

über & durch  
die Barriere

Zunächst möchte ich festhalten, dass ein Elektron sowohl die Barriere überwinden kann, sofern es dafür ausreichend Energie besitzt, als auch durch die Barriere hindurch tunneln kann. Ich gehe davon aus, dass in dieser Arbeit hauptsächlich der erste Fall auftritt (siehe Abschnitt 4.2.3).

Für diese Arbeit ist es wichtig, die Höhe der Barriere zu kennen, da diese die Energie vorgibt, die die Elektronen besitzen müssen, um die Barriere überwinden zu können.

## Höhe und Form der Barriere

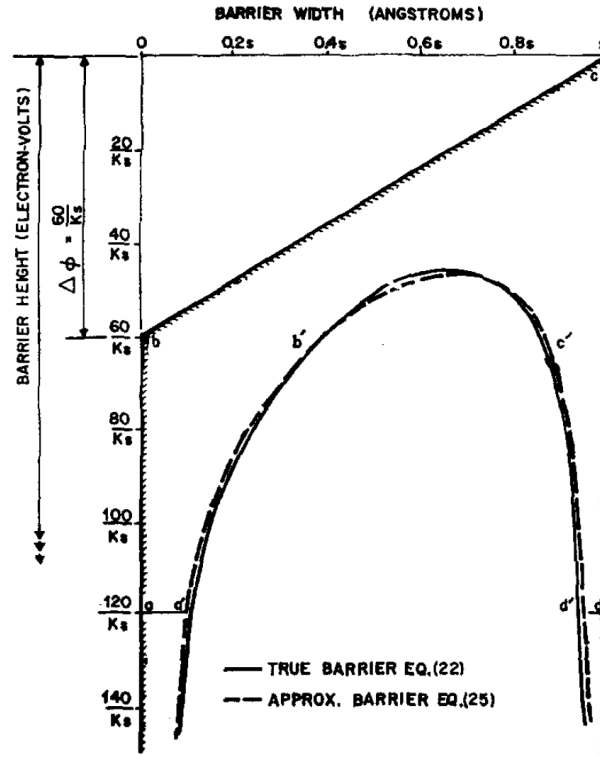
intrinsisches  
Feld

Zunächst gehe ich einmal von dem allgemeinen Fall aus, dass sich eine dünne Isolatorbarriere zwischen zwei voneinander verschiedenen Metallen I & II mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten ( $\Psi_e^I, \Psi_e^{II}$ ) befindet. In diesem Fall existiert ein intrinsisches Feld  $E_i$  im Isolator [119]:

$$E_i = \frac{\Psi_e^{II} - \Psi_e^I}{e \cdot d} \quad (3.4)$$

Dieses Feld wird hervorgerufen durch die Differenz der Kontaktpotenziale beider Elektroden. Dieses Feld liegt für einen MIM mit einer 3 nm starken

**Abbildung 3.10:** Gezeigt ist hier der Unterschied zwischen einer (angenommenen) eckigen Barriere und einer sich daraus ergebenden realen Barriere (aus [120]). Deutlich zu erkennen ist der Höhenunterschied. Die Abrundung der Barriere ergibt sich als Ergebnis der Superposition der eckigen Barriere und des Spiegelladungspotenzials. Die hier gezeigte Barriere hat die Dicke  $s$  und die dielektrische Konstante  $K$ . Die Höhendifferenz wurde hier beliebig mit  $60/Ks$  angenommen.



Isolatorschicht in der Größenordnung von  $10^8$  V/m. Als maximal anlegbare Spannung zwischen den beiden Metallelektroden, bevor es zum Durchschlag und damit zur Zerstörung des Isolators kommt, wird eine Spannung  $\Delta V$  angegeben mit:

$$\Delta V = \frac{2(\Psi_e^{II} - \Psi_e^I)}{e} \quad (3.5)$$

Es ergibt sich folgendes Verhältnis der Barrierenhöhen ( $\Phi_e^I, \Phi_e^{II}$ ) auf der jeweiligen Seite zueinander:

$$\Phi_e^{II} = \Phi_e^I + (\Psi_e^{II} - \Psi_e^I) = \Phi_e^I + \Delta\Phi_e \quad (3.6)$$

Wie aus Abbildung 3.10 ersichtlich ist, weicht die reale Barrierenhöhe deutlich von der eckig angenommenen deutlich ab. Der Grund dafür ist das Bildladungspotenzial an der Grenzschicht. Ähnlich der Potenzialänderung bei der Annäherung eines hochgeladenen Ions an eine Oberfläche kommt es auch hier zur Potenzialveränderung an den Schichtgrenzen. Das Bildladungspotenzial  $V_i(x)$  an der Stelle  $x$  beruht auf einzelnen Spiegelladungen

Bildladungs-  
potenzial

und kann wie folgt durch eine Reihe angenähert werden [121]:

$$V_i(x) = \left( -\frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 d} \right) \left[ \frac{1}{2x} + \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{nd}{[(nd)^2 - x^2]} - \frac{1}{nd} \right) \right] \quad (3.7)$$

Darin ist  $d$  die Dicke der Isolatorschicht und  $x$  der Abstand des Elektrons zur M-I-Schichtgrenze. Damit ergibt sich folgende reelle Barriere:

$$\Phi(x) = \Phi_I + \frac{\Delta\Phi x}{d} + V_i(x) \quad (3.8)$$

$$\Phi(x) = \Phi_I + \frac{\Delta\Phi x}{d} - \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 d} \right) \left[ \frac{x}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{nd}{[(nd)^2 - x^2]} - \frac{1}{nd} \right) \right] \quad (3.9)$$

Näherung Offensichtlich ist diese Beschreibung des Bildladungspotenzials sehr unhandlich. Nach [121] lässt sich folgende Näherung verwenden:

$$V_i(x) = -1,15 \frac{\lambda d^2}{x(d-x)} \quad (3.10)$$

mit

$$\lambda = \frac{e^2 \ln 2}{8\pi\epsilon\epsilon_0 d} \quad (3.11)$$

Damit lässt sich die Gleichung 3.9 vereinfachen zu:

$$\Phi(x) = \Phi_I + \frac{\Delta\Phi x}{d} - 1,15 \frac{\lambda d^2}{x(d-x)} \quad (3.12)$$

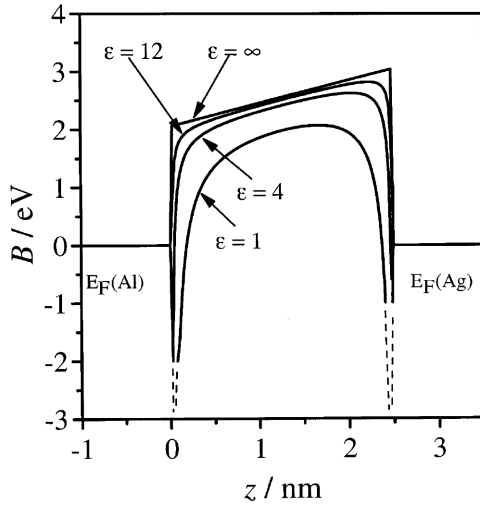
Wie gut diese Vereinfachung zutrifft, lässt sich aus Abbildung 3.10 ablesen. Dort sind die reale („true barrier eq.(22)“) und die vereinfachte Barriere („approx. barrier eq.(25)“) eingezeichnet.

Die Höhe der Barriere lässt sich als Lösung einer Maximalwertaufgabe finden, d.h. es muss gelten:

$$\frac{d\Phi(x)}{dx} \stackrel{!}{=} 0 \quad (3.13)$$

Eine numerische Bestimmung der reellen Barrieren inklusive des Einflusses durch das Bildladungspotenzial ist in Abbildung 3.11 gezeigt. Grundlage für die Berechnung war der vereinfachte Ausdruck [122]:

$$V_i(x) = 0,795 \frac{-(e \cdot d)}{16\pi\epsilon_r\epsilon_0 \cdot x(d-x)} \quad (3.14)$$

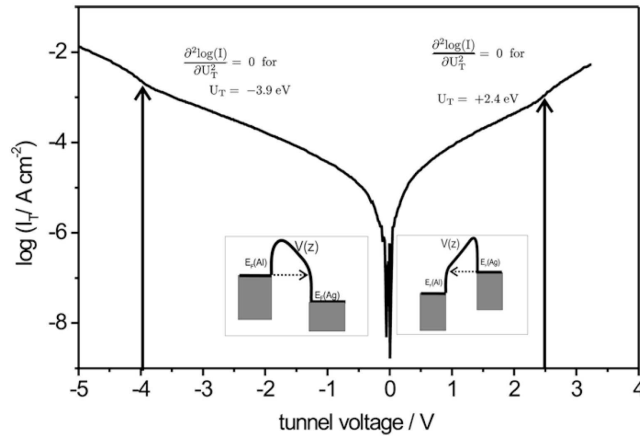


**Abbildung 3.11.:** Simulation der Potenzialbarriere mit der Breite  $d = 2,5$  nm eines Ag-AlO<sub>x</sub>-Al-MIMs unter Berücksichtigung des Bildladungspotenzials für verschiedene Dielektrizitätszahlen  $\epsilon_r$  für eine 2,5 nm breite Isolatorbarriere (aus [122]).

größere Werte bis hin zu  $\epsilon_r = \infty$  findet nahezu keine Höhenänderung der Barriere statt. Da für die verwendeten MIMs Werte von  $\epsilon_r \geq 8$  [81] angenommen werden können, kann auch die Barrierenhöhe nicht nur als unveränderlich, sondern auch als nahezu ideale Trapezform angenommen werden.

In der Abbildung wird deutlich, dass sich die Form der Barriere für steigende Dielektrizitätszahlen  $\epsilon_r$  immer mehr der idealen rechteckigen Form annähert. Umgekehrt bedeutet dies, dass der Einfluss des Bildladungspotenzials immer geringer wird. Geht man davon aus, dass die Elektronen mehrheitlich über die Barriere gelangen und weniger durch die Barriere tunneln, ist die Barrierenhöhe und nicht die -breite entscheidend. Wie aus der Abbildung ersichtlich wird, ist die Dielektrizitätszahl  $\epsilon_r$  nur insofern von Bedeutung, als dass ab einem bestimmten Wert die Barrierenhöhe sinkt. Dies gilt bei den hier verwendeten Ag-AlO<sub>x</sub>-Al-MIMs ab einem Wert von  $\epsilon_r \approx 4$ . Für

Experimentell lässt sich die effektive Höhe der Barriere ermitteln, indem man den Tunnelstrom in Abhängigkeit von der angelegten Biasspannung misst [115]. Ab einer für die jeweilige MIM-Probe charakteristischen Spannung steigt der Strom stärker an als in dem Bereich zuvor (Abbildung 3.12). Dies ist so zu verstehen, dass ab dieser Spannung das sog. *Fowler-Nordheim-Tunneln* einsetzt, welches mit einer reduzierten effektiven Breite der Barriere einher geht. Exakt kann dieser Spannungswert



**Abbildung 3.12.:** Strom-Spannungs-Abhängigkeit eines MIMs (aus [115]). Der Übergang zum *Fowler-Nordheim-Tunneln* ist durch die senkrechten Pfeile angedeutet.

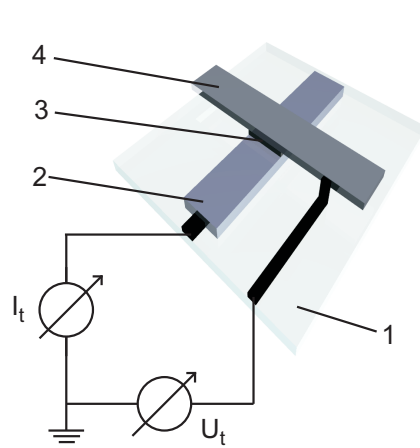
bestimmt werden, wenn folgende Beziehung erfüllt ist:

$$\frac{\delta^2 \log(I_T)}{\delta U_T} \stackrel{!}{=} 0 \quad (3.15)$$

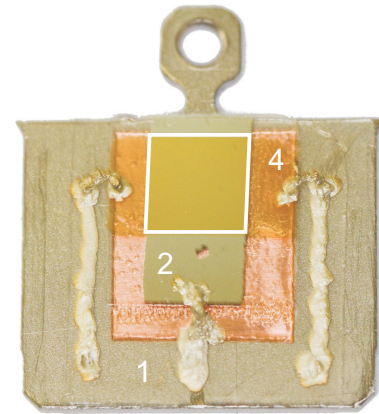
### Aufbau und Herstellung der MIMs

Metall-  
Isolator-Metall

Da in dieser Arbeit die elektronische Anregung durch Dissipation der potenziellen Energie untersucht werden sollte, kamen spezielle Metall-Isolator-Metall-Dünnschichtsysteme zum Einsatz. Die physikalischen, insbesondere die elektronischen Eigenschaften werden ausführlich im Abschnitt 3.4.3 beschrieben. An dieser Stelle möchte ich kurz auf die Herstellung und Handhabung der MIMs eingehen.



**Abbildung 3.13.:** Schematische 3D-Zeichnung eines MIMs. Auf einem Glassubstrat (1) werden nacheinander eine Grundelektrode (2), die Oxidschicht (3) und die Deckelektrode (4) so hergestellt, dass sie sich in einem Bereich überkreuzen. Das Schaltbild zeigt, wie an dem MIM die Strommessung und das Anlegen der Biasspannung erfolgen.



**Abbildung 3.14.:** Foto einer fertig präparierten Au-TaO<sub>x</sub>-Ta-MIM-Probe (Zahlen vgl. Schema links). Deutlich zu sehen sind drei Bahnen aus Leitsilber, die die Deck- (4) und die Grundelektrode (2) kontaktieren. Die Fläche, auf der sich alle drei Ebenen (2,3,4) überdecken, deutet der weiße Rahmen an. Das Glassubstrat (1) ist nur schwer zu erkennen.

zwei  
MIM-Arten

In dieser Arbeit wurden zwei ähnliche MIM-Systeme verwendet: Ag-AlO<sub>x</sub>-Al und Au-TaO<sub>x</sub>-Ta (jeweils von oben). Diese MIMs unterscheiden sich in ihren elektronischen Eigenschaften, sind aber ansonsten in ihrer Handhabung im Experiment identisch und werden auf die gleiche Art behandelt und mit Ionen beschossen. Deshalb erlaube ich mir, ohne Unterscheidung von MIM zu sprechen, wo keine Unterscheidung notwendig ist.

Unter Reinraumbedingungen wird zunächst eine ca. 50 nm starke Aluminium- bzw. Tantalschicht auf ein dünnes, möglichst glattes Glassubstrat in Form eines ca. 3 mal 20 mm großen Streifens aufgedampft. In einem nasschemischen Verfahren wird durch Elektrolyse die obere Schicht des aufgedampften Metalls oxidiert. Die Dicke der Oxidschicht wird dabei dadurch bestimmt, welche Spannung während der Elektrolyse angelegt wird. Diese Oxidation hat sich als der kritische Prozess bei der Herstellung herausgestellt, da es geschehen kann, dass der Oxidfilm auf dem Metall nicht geschlossen ist. Dies kann erst später durch Nachweis der Kondensatoreigenschaften des fertigen MIMS überprüft werden. Sollte der Oxidfilm nicht geschlossen sein, zeigt der MIM unter Anlegen einer Spannung kein kondensatorartiges Verhalten, sondern zeigt lediglich einen ohmschen Widerstand. Die nasschemische Präparation der Oxidschicht muss nicht unter Reinraumbedingungen durchgeführt werden, da eventuelle Verunreinigungen bei der Oxidation von der Oberfläche abgespült würden. Als letzter Schritt der Herstellung werden senkrecht zum unteren Metallstreifen ein oder mehrere Metallstreifen aus Silber bzw. Gold aufgedampft. Optional kann dabei die Probe mit Flüssigstickstoff gekühlt, um eine bessere Qualität des Metallfilms zu erhalten.

Aluminium  
bzw. Tantal

Oxidation

Kondensator

Silber bzw.  
Gold

Idealerweise verbleibt die Probe nach dem letzten Arbeitsschritt im Vakuum und wird direkt dem Experiment zugeführt. Allerdings ist es auch nicht weiter problematisch, wenn der fertige MIM aus dem Vakuum entnommen wird. Allerdings hat sich gezeigt, dass aus nicht näher bekannten Gründen eine Lagerung an Luft über Wochen oder noch länger problematisch ist und zum Verlust der Kondensatoreigenschaften führen kann. Ein genauerer Grund dafür ist mir nicht bekannt.

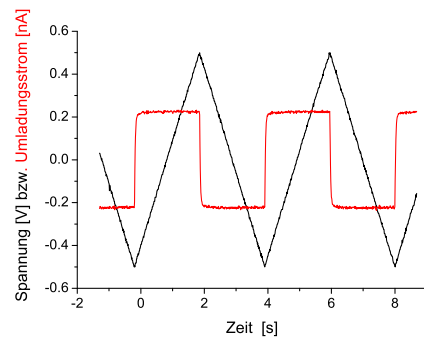
*in-situ*-  
Präparation

Nach dem Aufdampfen der oberen Metallschicht ist der MIM soweit zur Verwendung für die Experimente geeignet. Allerdings hat sich gezeigt [13], dass in den ersten Stunden nach der Präparation noch ein Alterungsprozess die Eigenschaften des MIMs verändert. Dies betrifft insbesondere die Dicke der Oxidschicht und damit sowohl die Kondensatoreigenschaften als auch die Barrierenhöhe. Schließlich stellt sich ein stabiler Zustand ein, der es erlaubt, reproduzierbare Messungen durchzuführen.

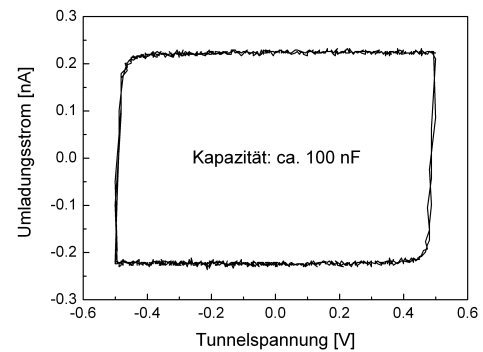
### Präparation und Verwendung der MIMs als Detektor

Damit der MIM als Detektor für den Ionenbeschuss verwendet werden kann, muss er auf einem geeigneten Probenhalter befestigt werden. Dazu verwenden wir einen OMICRON-Probenhalter. Zunächst wird das Glassubstrat mit dem MIM darauf mit einem Glasschneider auf eine passende Größe zurechtgeschnitten. Um eine isolierende Unterlage zu haben, wird auf den Probenhalter ein Glasplättchen aufgeklebt, auf das wiederum der MIM aufgeklebt wird. Dies hat den Vorteil, dass eine Kontaktierung der einzelnen MIM-Elektroden durch Leitsilber möglich ist, mit dem Bahnen auf dem unteren

Probenhalter



**Abbildung 3.15.:** Spannungs- und Stromverlauf an einem MIM mit intakter Barriere. Während der Potenziostat in einer Rampe die Spannung zwischen -500 und 500 mV mit 200mV/s durchläuft, stellt sich ein Umladungsstrom von ca. 0,2 nA ein.



**Abbildung 3.16.:** Veränderte Auftragung gegenüber nebenstehender Abbildung. Je rechteckiger der Kurvenverlauf, desto geschlossener ist die Oxidschicht. Aus den bekannten Werten lässt sich die Kapazität des MIMs bestimmen.

ohmscher  
Widerstand

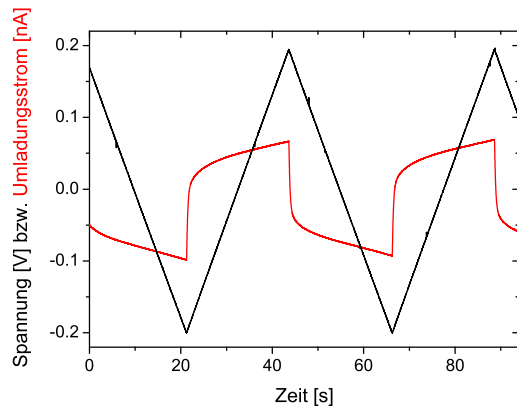
Glasplättchen gezogen werden können. Die Kontaktierung auf dem Manipulatorkopf erfolgt über drei Metallspangen, die sich jeweils beim Einschieben des Probenhalters in den Manipulatorkopf auf die entsprechenden Leitsilberbahnen schieben. Ein Kontakt greift auf die untere Elektrode während die beiden anderen Kontakte auf die gegenüberliegenden Enden der oberen Elektrode zugreifen. Dies hat den Vorteil, dass nach einer Bestrahlung der ohmsche Widerstand, der proportional zur Querschnittsfläche der oberen Metallschicht ist, bestimmt werden kann. Dieser dient als Indikator für die Dicke und muss zwischen den Messungen überprüft werden, da sich die Dicke aufgrund des *sputtering* verringert. Die Größenordnung des ohmschen Widerstands der oberen Metallschicht liegt bei 10  $\Omega$ .

idealer  
Kondensator

Zwischen den einzelnen Betrachtungen wurden die Kondensatoreigenschaften des MIMs überprüft, um sicherzustellen, dass die Oxidbarriere noch intakt ist und nicht von Ionen, die oberste Metallschicht durchdrungen haben, oder von einem Bedienungsfehler beschädigt oder gar zerstört wurde. Idealerweise lässt sich bei einem konstanten Spannungsanstieg  $dU/dt$  ein konstanter Ladungsstrom messen. Je konstanter der Strom, desto besser gleicht das Verhalten des MIMs einem idealen Kondensator. Abweichend davon gibt es MIMs, die aufgrund von Durchlässigkeiten in der Isolatorschicht keine perfekten Kondensatoreigenschaften aufweisen. Im schlimmsten Fall verhält sich der MIM bei einer angelegten Spannung wie ein ohmscher Widerstand und ist für das Experiment unbrauchbar. Aufgrund der Abweichungen in



den elektronischen Eigenschaften der MIMs untereinander ist es wichtig, verlässliche Aussagen durch Bestrahlung ein und des selben MIMs zu erzielen. Somit erfolgten die Bestrahlungen eines MIMs mit Variation eines oder auch mehrerer Parameter. Da die Ladungsträgerausbeute (Gleichung 4.8) die entscheidende Messgröße ist, spielen die absolut gemessenen Ströme eine sehr untergeordnete Rolle.



**Abbildung 3.17.:** Spannung und Stromverlauf an einem MIM (vergleiche Abbildung 3.15). In diesem Fall ist die Isolatorbarriere aber nicht perfekt und eine gewisse Durchlässigkeit ist erkennbar, da der Umladungsstrom nicht proportional zur Spannungsänderung ist.

nen Kapazität aufschauelt, was die Messung kleiner Ströme erheblich beeinträchtigen und erschweren kann. Sollte das Signal-Rausch-Verhältnis zu klein geworden sein, wurde die Messung mehrfach wiederholt, um das Rauschen und das Signal jeweils zu mitteln und so den Fehler zu minimieren. Für alle Messungen kann so, falls nicht anders angegeben, ein Fehler von deutlich unter 10 % angenommen werden.

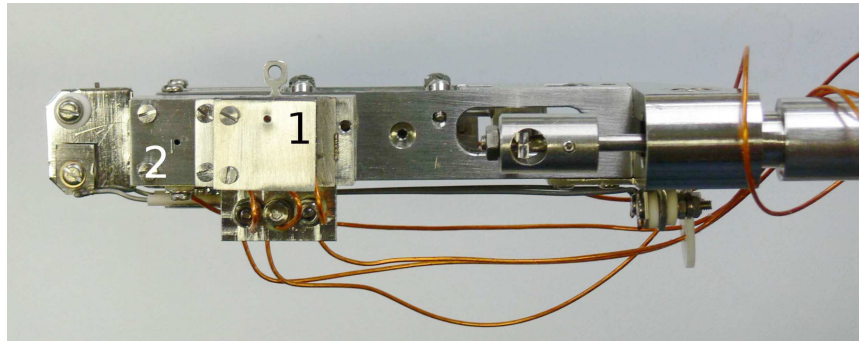
### Induzierte Beeinflussung der Isolatorbarriere in einem MIM

So wie ich die Barriere bisher beschrieben habe, gilt dies nur für den Fall, dass sich die Barriere in einem Gleichgewichtszustand befindet und zeitlich nicht veränderlich ist (keine Veränderung von Temperatur, Biasspannung etc.). Für den Fall der internen Elektronenemission in einem MIM ist allerdings keineswegs sichergestellt, dass die Barriere unverändert bleibt. Aufgrund eines Gutachtens zur Veröffentlichung des Artikels „Hot electrons induced by slow multiply charged ions“ [123] kam die Frage auf, inwiefern insbesondere durch sog. *trapped states* (Zustände, in denen Elektronen in der Barriere verbleiben und nicht hindurch gelangen) die Barriere durch den Elektronenstrom durch sie hindurch verändert wird.

Die Strommessungen während der Bestrahlung erfolgten mit einem  $I$ - $U$ -Konverter (siehe Abschnitt C.2.2), mit dem Potenziostaten (C.2.1) oder mit einem Picoamperemeter 6485 der Firma Keithley. Bei der Messung kleiner Ströme an einer MIM-Probe ist zu beachten, dass diese eine Kapazität besitzt und deshalb die Möglichkeit besteht, dass sich das Rauschen zwischen dieser Kapazität und einer eventuell im Messgerät vorhande-

$I$ - $U$ -Konverter

*trapped states*



**Abbildung 3.18.:** Foto des verwendeten Manipulatorkopfes in der HICS-Apparatur. Der zu bestrahlende MIM befindet sich unter einer Lochmaske (1). Zur Bestimmung des Primärstroms (Elektronen oder Ionen) befindet sich auf dem Manipulatorkopf ein Faradaycup (2), dessen Eintrittsöffnung idealerweise die gleiche Größe wie das Loch in der Lochmaske über der Probe aufweist.

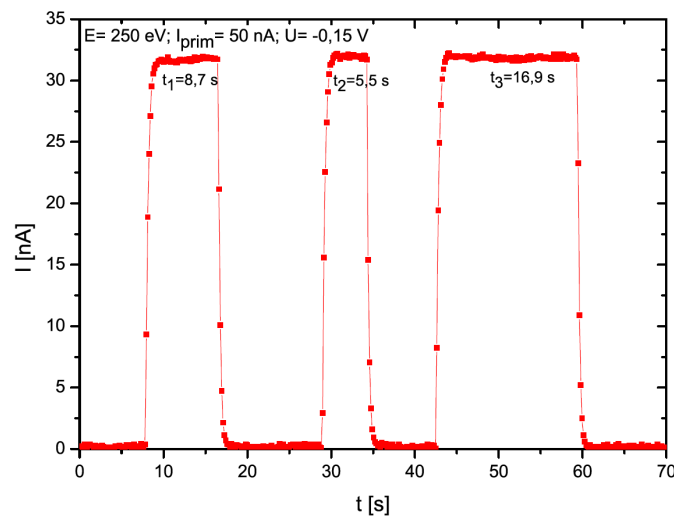
#### Diplomarbeit

Der Einfluss des Elektronentransportes auf die Barriereigenschaften wurde durch Johannes Hopster in seiner Diplomarbeit „Elektronische Anregung in dünnen Metallfilmen“ untersucht. Dabei wurde ein MIM mit einem monoenergetischen Elektronenstrahl beschossen und der interne Strom durch die Barriere hindurch vor, während und nach der Bestrahlung gemessen. Der interne Strom wurde dabei durch Anlegen einer Biasspannung ( $U_{\text{bias}}$ ), Elektronenbeschuss oder auch durch beides gleichzeitig verursacht. Diese Bestrahlungsexperimente wurden in der HICS-Apparatur durchgeführt, die für die Bestrahlungsexperimente mit hochgeladenen Ionen aufgebaut wurde. Der Manipulatorkopf ist in Abbildung 3.18 gezeigt. Mit dem Aufbau ist es möglich, den primären Teilchenstrom mittels eines *Faradaycups* zu messen und anschließend den MIM zu bestrahlen. Dabei ist durch die Lochmaske sichergestellt, dass ausschließlich die aktive Fläche des MIMs bestrahlt wird.

#### interner Strom

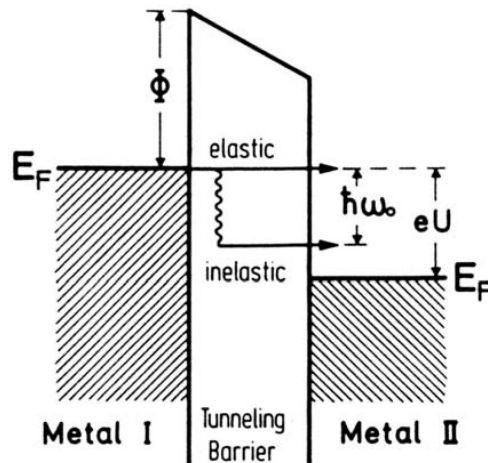
Zunächst einmal muss festgestellt werden, dass durch den Beschuss mit Elektronen im MIM ein interner Strom erzeugt werden kann. Während des Beschusses kann in der unteren Elektrode ein Strom gemessen werden, der zeitlich mit der Bestrahlung korreliert ist. Das Ergebnis einer solchen Bestrahlung ist in Abbildung 3.19 gezeigt. Anders als bei der Bestrahlung mit Ionen findet bei der Bestrahlung mit Elektronen keine Vorzeichenumkehr statt, wenn die untere oder obere Elektrode beschossen wird. Um absolut sicher zu sein, dass ausschließlich die aktive MIM-Fläche (das ist die Fläche, in der sämtliche drei Schichten übereinander liegen) bestrahlt wird und keine Elektronen aus dem primären Strahl in die untere Elektrode gelangen, wurde eine Lochblende zwischen Elektronenkanone und MIM installiert. Dabei ist das Loch so gewählt, dass es deutlich kleiner als die aktive MIM-Fläche ist und möglichst mittig über der Fläche platziert ist. Ein direktes Auftreffen

**Abbildung 3.19:**  
Durch Elektronenbeschuss induzierte Ströme in einem Au-TaO<sub>x</sub>-Ta-MIM mit den angegebenen Parametern. Ähnlich der durch Ionenbeschuss induzierten Ströme (siehe Abbildung 4.15) stellt sich ein stabiler interner Strom ein, der auch bei längerer Bestrahlung stabil bleibt.



von Elektronen aus dem primären Strahl auf die untere Elektrode würde das Messergebnis erheblich verfälschen, ohne dass es während der Messung eine Möglichkeit gäbe, dies auf irgend eine Art und Weise zu erkennen.

Alle bisher behandelten Tunnelprozesse durch die Barriere gehen von einem „elastischen“ Tunneln aus, d.h. dass die Elektronen, während sie sich im Bereich des Isolators befinden, keine Energie abgeben oder aufnehmen, sondern die untere Metallschicht mit der Energie erreichen, mit der sie die obere verlassen haben. Daneben ist es aber auch denkbar, dass ein Elektron auf seinem Weg durch den Isolator Energie abgibt oder aufnimmt, z.B. durch Wechselwirkung mit Phononen oder Plasmonen. Diese Wechselwirkungen eröffnen somit eine zusätzliche Möglichkeit zum elastischen Tunneln. Eine weitere Tunnelmöglichkeit stellt



elastisches  
Tunneln

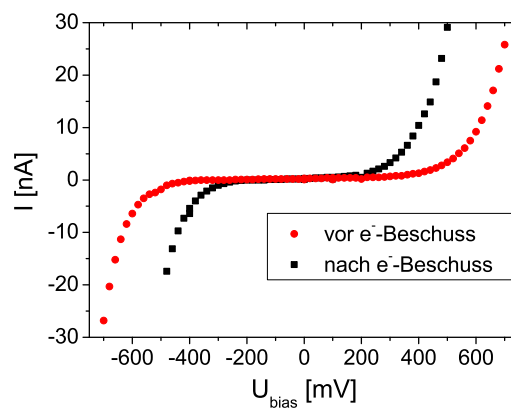
**Abbildung 3.20.:** Schematische Darstellung des elastischen und inelastischen Tunnelns über eine Schwingungsanregung ( $\hbar\omega$ ) in einem MIM mit der Biasspannung  $U$  (aus [124]).

ein resonanter Tunnelprozess über lokalisierte Zustände im Isolator dar. Dies kann man sich so vorstellen, dass es sich dabei nicht um die bisher betrachtete eine Barriere handelt, sondern um zwei schmale Barrieren mit einem Potenzialtopf dazwischen, in dem Zustände besetzt werden können [125]. Solch lokalisierte Zustände können u.a. durch Fehlstellen entstehen. Insbesondere im Hinblick auf die hier verwendeten MIMs besteht die Möglichkeit der

## Fehlstellenbildung

Fehlstellenbildung durch Sauerstoff im Oxid [126]. In vielen Arbeiten wurde bereits das Leitungsverhalten von dünnen Isolatorfilmen und MIMs im Besonderen untersucht. Gegenstand der Untersuchungen waren dabei die bereits angesprochenen lokalisierten Defekte und Zustände [125, 127–132]. Gar einen Schritt weiter gingen manche Arbeiten mit dem Modell, in welchem über Defektbänder diskutiert wurde [133, 134]

Durch die hier genannten Prozesse ist es möglich, dass der Tunnelstrom höher ausfällt, als im Abschnitt über die Isolatorbarriere beschrieben. Ziel der Diplomarbeit von Johannes Hopster war es, zu klären, inwieweit durch den Elektronentransport Zustände oder Defekte im Isolator erzeugt werden, die wiederum den Ladungsträgertransport beeinflussen.



**Abbildung 3.21:** Änderung des Tunnelstroms in einem Au-TaO<sub>x</sub>-Ta-MIM durch Elektronenbeschuss ( $E_e = 400$  eV,  $I_{\text{prim}} = 200$  nA). Der Tunnelstrom wurde jeweils durch das Anlegen einer statischen Biasspannung erzeugt.

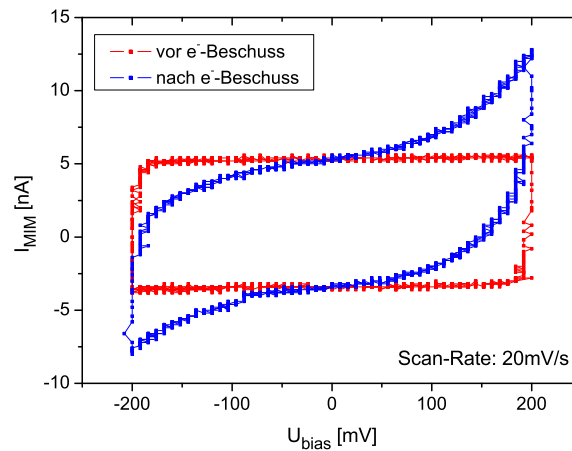
Dass sich die interne Leitfähigkeit in einem MIM durch Elektronenbeschuss verändern lässt, wurde in den ersten Versuchen schnell deutlich. Als ein typisches Beispiel verweise ich auf Abbildung 3.21. Deutlich zu erkennen ist, dass sich nach dem Elektronenbeschuss der Einfluss der angelegten Biasspannung deutlich geändert hat. Sowohl für die Elektronen- als auch die Löcherleitung scheint sich die Leitfähigkeit in gleichem Maße (ca. 200 mV) verschoben zu haben.

## verschobene Leitfähigkeit

Legt man keine konstante Biasspannung an einen MIM an, sondern, wie schon oben gezeigt, eine Sägezahn- oder Zickzackspannung mit konstanter Spannungsänderung  $dU/dt$ , so ergibt sich im Idealfall ein nahezu konstanter Umladungsstrom (siehe Abbildungen 3.16 und 3.15). Für einen Ag-TaO<sub>x</sub>-Ta-MIM, der ein solch fast ideales Verhalten zeigte, ergab sich nach der Bestrahlung eine deutliche Änderung. Dies ist in Abbildung 3.22 gezeigt.

Alle diese Änderungen zeigen allerdings nur die Veränderlichkeit der Barriere und damit der MIM-Eigenschaften unter bestimmten Bedingungen. Diese Bedingungen werden allerdings durch den Ionenbeschuss nicht erreicht. Nach diesen Untersuchungen kann ich zusammenfassen, dass es unwahrscheinlich ist, dass durch die elektronische Anregung beim Ionenbeschuss, wie er in

**Abbildung 3.22:**  
Änderung des Umladungsverhaltens eines Ag-TaO<sub>x</sub>-Ta-MIMs nach Elektronenbeschuss ( $E_e = 400$  eV,  $I_{\text{prim}} = 200$  nA). Die Steigung der angelegten Zickzackspannung betrug jeweils 20 mV/s (siehe als Vergleich die Abbildungen 3.16 und 3.15)



dieser Arbeit zum Einsatz kam, eine wesentliche Veränderung der Isolatorbarriere bewirkt. Dafür sprechen folgende Argumente:

keine  
wesentliche  
Veränderung

1. Die aufgetretenen internen Ströme waren z.T. um Größenordnungen kleiner als die Ströme, bei denen unter Elektronenbeschuss eine dauerhafte Veränderung des MIMs nachgewiesen werden konnte. Als Richtwert kann aus den Experimenten von Johannes Hopster ein Maximalstrom von 1 nA abgeleitet werden bei einer vergleichbaren aktiven MIM-Fläche von  $5 \cdot 2 \text{ mm}^2$ .
2. Als maximale Bestrahlungsdauer kann ein Wert von ca. 1 s abgeschätzt werden. Bei den Experimenten an der EZR-Quelle an der TU Wien wurden zwar mitunter Bestrahlungsdauern von 1,5 s verwendet, diese dann aber bei sehr geringen Ionenströmen. Die typische Bestrahlungsdauer betrug hier 0,15 s und lag damit deutlich unter dem geschätzten Grenzwert, ab dem Veränderungen der Isolatorbarriere frühestens zu erwarten sind. Bei Experimenten an der HICS-Apparatur liegen die Bestrahlungsdauern aufgrund des gepulsten Strahls in der Größenordnung von  $\leq 1 \mu\text{s}$ .
3. Kritischer als die beiden vorangegangenen Punkte scheint der Einfluss der angelegten Biasspannung während einer Bestrahlung auf die Isolatorbarriere zu sein. Dauerhafte Veränderungen wurden hier aber auch nur bei Spannungen von  $\leq -0,6 \text{ V}$  beobachtet und das auch nur bei wesentlich größeren Stromdichten, als sie in dieser Arbeit auftreten.
4. Der größte Anteil der bei der Auger-Abregung von mehrfach geladenen Ionen freigesetzten Elektronen weist Energien von  $\leq 30 \text{ eV}$  auf. Bei den Elektronenbeschussexperimenten ergaben sich bei Elektronenenergien von  $\leq 100 \text{ eV}$  nahezu keine Veränderungen der Barriere. Lediglich bei

sehr hohen Stromdichten oder langen Bestrahlungsdauern konnte mit niederenergetischen Elektronen die Barriere beeinflusst werden. Da die Augeremission direkt über, an und unter der Oberfläche stattfindet, sind beide Bestrahlungsexperimente durchaus vergleichbar.

Ausheilen

Um absolut sicher zu gehen, dass alle Messungen unter identischen Bedingungen durchgeführt werden und die Barriere durch eine vorangegangene Bestrahlung nicht verändert wurde, besteht die einzige Möglichkeit darin, dass man eine gewisse Zeit abwartet, bis sich evtl. die *trapped states* innerhalb der Barriere wieder entladen haben. Diese Zeitspanne zwischen zwei Bestrahlungen müsste nach unseren Messungen aber einige Stunden betragen, was derart umfangreiche Messungen, wie sie in dieser Arbeit durchgeführt wurden, nahezu unmöglich machen würde. Solch eine zeitliche Entwicklung wurde bereits an anderer Stelle beobachtet [135]. Dort ist die Rede von einer „Alterung“ des Oxids und einem „Ausheilen“ der *traps*, sodass keine indirekten Transportmöglichkeiten für die Elektronen durch das Oxid bestehen. Andersherum kann ich aber mit großer Wahrscheinlichkeit davon ausgehen, dass durch die Ionenbestrahlungen die Barriere nicht wesentlich dauerhaft verändert wurde. Zumindest konnte durch die Experimente mit der Elektronenbestrahlung kein Hinweis dafür erbracht werden. Vielmehr zeigte sich aber, dass unterhalb der oben genannten Werte die Barrieren als unveränderlich angesehen werden können.

geringe lokale  
Variation

Lokale Unterschiede in der Barrierenhöhe und deren Änderung konnten nicht erfasst werden, da stets eine Fläche von mindestens  $0,5 \cdot \pi \text{ mm}^2$  bestrahlt wurde. Da dies in den Ionenbeschuss-Experimenten ebenfalls gegeben war, ist zumindest eine gute Vergleichbarkeit gegeben. Eine lokale Auflösung der Barrierenhöhe könnte durch STS- oder BEEM-Messungen erreicht werden. Dies wurde auch bereits an dünnen  $\text{AlO}_x$ -Schichten durchgeführt [136]. Allerdings sind die dort ermittelten Ergebnisse nur sehr bedingt für die hier verwendeten MIMs anwendbar, da die  $\text{AlO}_x$ -Schichten auf eine andere Art produziert wurden. Es konnte gezeigt werden, dass die lokalen Zustandsdichten (Auflösung  $\approx 1 \text{ nm}$ ) um weniger als 200 mV verschoben waren. Da die Zustandsdichten aber proportional sind zur differentiellen logarithmischen Leitfähigkeit  $d \ln(I_t)/d \ln(V_t)$ , kann daraus geschlossen werden, dass die Leitfähigkeit und damit die Barrierenhöhe lokal nur relativ gering variiert. Weitere Erkenntnisse über Inhomogenitäten der Isolatorbarriere und damit verbundene Schwankungen der Barrierenhöhe sind mir nicht bekannt.

Für diese Arbeit gehe ich davon aus, dass die Isolatorbarriere und ihre elektronischen Eigenschaften weder lokal noch zeitlich variieren, wenngleich es keine festen Grenzen für die Beschussparameter wie Energie, Dauer und Fluenz gibt, unterhalb denen man von einer Unveränderlichkeit mit Sicherheit ausgehen kann. Insbesondere bei zukünftigen Experimenten mit hochgeladenen Ionen wird darauf zu achten sein, ob durch die Emission von Augerelektronen mit höheren Energien eine Veränderung der Barriere eintritt.

## 4. Ergebnisse der Experimente und deren Diskussion

Das Ziel der Experimente in dieser Arbeit ist der Nachweis und die Untersuchung der Wechselwirkung zwischen hochgeladenen Ionen und Oberflächen. Da, wie bereits im Abschnitt 2 beschrieben wurde, unterschieden werden muss zwischen elektrisch leitenden und nicht leitenden Oberflächen, ist dieses Kapitel in zwei entsprechende Abschnitte unterteilt.

zwei  
Abschnitte

### 4.1. Wechselwirkung hochgeladener Ionen mit Isolatoroberflächen

Die wesentliche Eigenschaft, welche die Wechselwirkung eines (hochgeladenen) Ions mit einer Isolatoroberfläche bestimmt, ist die, dass Ladungsträger innerhalb des Festkörpers nicht oder nur sehr eingeschränkt beweglich sind. Dies spielt eine Rolle, da durch das Ion eine elektrische Ladung  $q \cdot e$  eingebracht wird. Durch Neutralisation des Ions entsteht an der Oberfläche eine stark lokalisierte Aufladung, die nicht oder nur sehr langsam neutralisiert werden kann. Eine weitere Konsequenz aus der eingeschränkten Beweglichkeit der Ladungsträger ist die, dass sich die elektronische Anregung, hervorgerufen durch die Dissipation der potenziellen Energie, nur langsam ausbreiten kann. Insgesamt ist es auf zwei Arten möglich, energiereiche Ladungsträger durch Ionenbeschuss im Festkörper zu erzeugen:

eingeschränkte  
Beweglichkeit

- Durch Abregung eines (langsamen) hochgeladenen Ions entstehen, abhängig vom Ladungszustand (siehe Abschnitt 2.3.2), viele energiereiche Ladungsträger am Ort des Ioneneinschlags.
- Durch das *electronic stopping* eines schnellen Ions entsteht entlang der (geraden) Trajektorie ein Bereich, in welchem sich hoch angeregte Ladungsträger befinden (siehe Abschnitt 2.3.1).

Die Kopplung der angeregten Elektronen mit den Gitteratomen wie auch die Abstoßung der Gitteratome untereinander aufgrund der Ausdehnung führen schließlich zu einer dauerhaften Veränderung des Festkörpers als „permanentes Erbe des Ioneneinschlags“ [137].



#### 4.1.1. Langsame hochgeladene Ionen als Projektil

hügelartige  
Defektstruktu-  
ren

Beschießt man eine Isolatoroberfläche mit langsamen hochgeladenen Ionen, so kann man unter Umständen nach der Bestrahlung auf der vormals unbeschädigten Oberfläche hügelartige Defektstrukturen nachweisen (siehe Abbildung 4.1), wie sie auch beim Beschuss mit schnellen Ionen entstehen (vergleiche Abschnitt 4.1.2). Offensichtlich hat eine strukturelle lokale Veränderung stattgefunden. Aus der berechneten Fluenz (d.h. Ioneneinschläge pro Flächeneinheit) und der gefundenen Defektdichte lässt sich schließen, dass jeweils ein Einschlag eines Ions zu einem Hügel auf der Oberfläche führt. Die Beschaffenheit der Oberfläche wurde jeweils vor der Bestrahlung mit einem AFM ermittelt und es konnten keine Hügel wie nach der Bestrahlung gefunden werden. Deshalb schließe ich aus, dass es sich bei den nach der Bestrahlung gefundenen Strukturen um Verunreinigungen oder kristalleigene Strukturen handelt. Diese Hügel müssen durch den Ionenbeschuss entstanden sein.

SrTiO<sub>3</sub>

Im Rahmen dieser Arbeit wurden SrTiO<sub>3</sub>-Proben mit Xenonionen bestrahlt, welche direkt aus der Dresden-EBIT extrahiert wurden. Eine Beschleunigung bzw. Abbremsung sowie eine Ladungstrennung fanden nicht statt. Die Ionenquelle war so eingestellt (Öffnungsrate der Ionenfalle: 1 Hz), dass sich, nach Herstellerangaben, eine Ladungszustandsverteilung von  $32 \leq q \leq 40$  eingestellt haben muss. Dabei betrug die kinetische Energie  $q \cdot 8000$  V. Die Proben waren teilweise mit Graphen bedeckt, um eventuelle Unterschiede bei der Defekterzeugung auf SrTiO<sub>3</sub> und Graphen nachweisen zu können.

Graphen

Nach der Bestrahlung fanden sich hügelartige Defekte auf der zuvor gestuften, aber ansonsten glatten SrTiO<sub>3</sub>-Oberfläche. Dies ist auch nicht verwunderlich, und eine derartige Hügelbildung wurde bereits bei Isolatoren beobachtet (z.B. [12]).

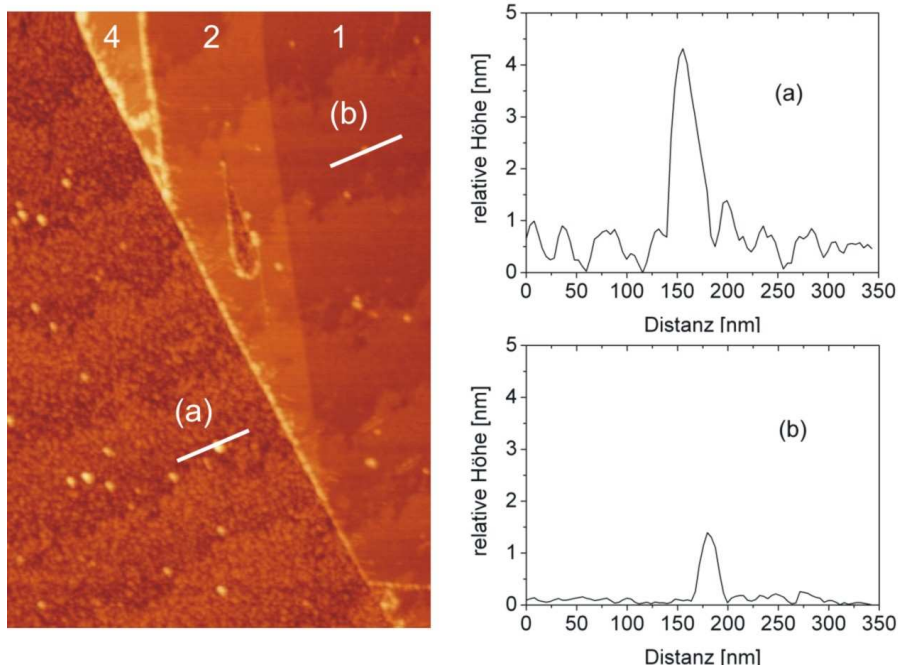
vier Prozesse

Aber welche Vorgänge (zeitlich und räumlich) rund um den Ioneneinschlag verursachen eine solche Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit? Vier Prozesse sind wesentlich für die Entstehung von Defektstrukturen auf Isolatoroberflächen durch Ionenbeschuss:

hohe  
Ladungsdichte

- Ein hochgeladenes Ion stellt einen Ort extrem hoher Ladungsdichte dar, welche an der Oberfläche auf den Festkörper bei der Neutralisierung des Ions übertragen wird. Ein Modell zur Beschreibung dieser Ladungsdichte und der daraus resultierenden Prozesse ist das *Coulomb-Explosion*-Modell [139–141]. Durch die Neutralisierung des Ions werden die Gitteratome lokal an der Einschlagstelle positiv geladen, was zu einer gegenseitigen Abstoßung führt. Die daraus resultierenden Kräfte können aufgrund der geringen Abstände (wenige Å) die Bindungskräfte im Festkörper übersteigen und es folgt eine „Explosion“, d.h. eine zeitnahe Auslösung von Gitteratomen aus der Oberfläche. Diese Aus-





**Abbildung 4.1.:** (aus [138]) Links: Rasterkraftmikroskopaufnahme (*tapping mode*<sup>TM</sup>,  $1,5 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ , NCHR-Cantilever) einer  $\text{SrTiO}_3$ -Probe mit einer teilweisen Bedeckung durch Graphen nach dem Beschuss mit Xenonionen. Auf der linken unteren Seite ist das unbedeckte  $\text{SrTiO}_3$ -Substrat mit einzelnen Terrassenstufen zu erkennen. Im oberen rechten Teil ist das Substrat von Graphen bedeckt (die Zahlen am oberen Bildrand geben die jeweilige Anzahl an Atomlagen an). Rechts oben: Höhenprofil eines durch Ionenbeschuss erzielten Defektes auf dem  $\text{SrTiO}_3$ -Substrat (mit (a) gekennzeichnet). Rechts unten: Höhenprofil eines durch Ionenbeschuss verursachten Defektes auf einer Graphenschicht (mit (b) gekennzeichnet).

lösung hinterlässt dauerhafte Veränderungen an der Oberfläche, die nach dem Beschuss nachgewiesen werden können.

- Für ein hochgeladenes oder zumindest mehrfachgeladenes Ion beträgt die potenzielle Energie bis zu einigen keV, wie man den Abbildungen 2.1 und 2.2 entnehmen kann. Diese Energie wird bekanntlich an das Elektronensystem im Festkörper übertragen. Vergleichbar dazu ist das *electronic stopping* schneller Ionen (siehe Abschnitt 4.1.2). Auch hier beträgt der Energieübertrag einige keV/nm. Die Energie wird durch die Elektron-Phonon-Kopplung an das Kristallgitter übertragen und kann dieses dauerhaft verändern.
- Die Dissipation der kinetischen Energie durch das *nuclear stopping* erfolgt durch Ion-Atom-Stöße. Abhängig vom Impuls des auftreffenden

Ions, des Massenverhältnisses zwischen Ion und Festkörperatomen und der Bindung der Festkörperatome kommt es durch die Stöße zu einer Emission von Festkörperatomen (als neutrale Atome oder als Sekundärionen) oder zu einer Anregung von Phononen im Atomgitter.

- Die Dissipation der kinetischen Energie durch das *electronic stopping* erfolgt durch Stöße zwischen dem Ion und den Festkörperelektronen. Abhängig von der kinetischen Energie und des chemischen Elements des Ions sowie des Festkörpers dominiert bei langsamen Ionen zwar das *nuclear stopping*, allerdings darf das *electronic stopping* nicht vernachlässigt werden, da es stets auftritt und einen erheblichen Anteil an der gesamten Energiedissipation haben kann. So wie der Begriff „langsames Ion“ nicht genau definiert ist (wenn überhaupt dann  $v_{\text{Ion}} < v_{\text{Bohr}}$ , wie es oft ohne explizite Nennung verwendet wird), so kann das Verhältnis zwischen *electronic* und *nuclear stopping* erheblich variieren. Auch hier wird letztendlich die Energie von den Elektronen auf Phononen übertragen und kann zu einer dauerhaften Veränderung des Gitters führen.

keine Krater

Durch die Emission von Festkörperatomen aufgrund der *Coulomb-Explosion* wäre anzunehmen, dass keine Hügel, wie nach der Bestrahlung nachgewiesen, sondern Krater oder Vertiefungen an der Oberfläche zu finden seien. Dies steht offenbar im Widerspruch zu der Beobachtung, dass ausschließlich hügelartige Defekte beobachtet werden. Für das Material  $\text{SrTiO}_3$  sind mir weder experimentelle noch theoretische Arbeiten bekannt, welche sich mit dem Thema der *Coulomb-Explosion* beschäftigen. Für andere Materialien (Halbleiter und Isolatoren) finden sich sowohl experimentelle als auch theoretische Arbeiten (z.B. [142]). Exemplarisch möchte ich hier die Veröffentlichung von Cheng und Gillaspay erwähnen, die in einer Simulation zu dem Ergebnis kommen, dass Krater<sup>1</sup> durch die *Coulomb-Explosion* entstehen [140]. Dies konnte meines Wissens nach nicht experimentell bestätigt werden. Im Gegenteil, es konnte für Ionen mit sehr hohen Ladungszuständen (z.B.  $\text{U}^{70+}$ ) bei relativ geringen kinetischen Energien gezeigt werden, dass durch Beschuss auf Isolatoroberflächen wiederum hügelartige Defekte entstehen [139]. Aus diesen Ergebnissen und Überlegungen schließe ich, dass die *Coulomb-Explosion* zwar stattfinden mag, allerdings unter den hier verwendeten experimentellen Bedingungen keinen nachweisbaren Beitrag zu einer Kraterbildung auf Oberflächen leistet. Vielmehr muss sich bei der Defektbildung mindestens ein weiterer der oben genannten Prozesse dominierend auswirken.

sputtering  
yield

Ebenfalls direkt auf das Atomgitter wirkt sich das *nuclear stopping* aus. Viele Arbeiten haben in der Vergangenheit dazu beigetragen, dass systematische Aussagen über den sog. *sputtering yield*, d.h. die Anzahl der emit-

<sup>1</sup>„Within less than 1.0 ps, a nanometer-sized hole on the surface is formed.“

tierten Festkörperatome pro aufgetroffenem Ion, möglich sind [143]. Dies wird üblicherweise so untersucht, dass der Massenverlust der Probe unter Ionenbeschuss ermittelt wird. Dabei wird keine Aussage darüber getroffen, was lokal an der Stelle des Ioneneinschlags geschieht. Der Massenverlust legt auch hier nahe, dass eine Volumenminderung des Festkörpers eintritt und eine auf einen kleinen Bereich an der Oberfläche beschränkte Volumenminderung ist eine Vertiefung. Auch hier gibt es theoretische Arbeiten, welche die Ausbildung von Kratern nach dem Einschlag eines einzelnen Ions voraussetzen [144]. Da aber, wie bereits erwähnt, keine Vertiefungen der Oberfläche nach der Bestrahlung erkennbar sind, muss ich davon ausgehen, dass entweder solche Simulationen für das hier vorliegende Experiment nicht zutreffen oder dass das *nuclear stopping* nur einen sehr geringen Beitrag zur Defektbildung leistet, der von einem anderen Prozess kompensiert und überlagert wird.

Abschließend verbleiben die beiden Prozesse, *electronic stopping* und die Abregung des Ions, die beide unmittelbar eine elektronische Anregung nach sich ziehen. In Bezug auf die elektronische Anregung ist eine weitere spezielle Eigenschaft der Isolatoren die, dass Anregungen des Elektronensystems nur sehr langsam innerhalb des Festkörpers transportiert werden. Demnach bleibt eine elektronische Anregung beim *electronic stopping* um die Ionenspur lokalisiert. Geht man davon aus, dass die Abregung des Ions bzw.

Ionenspur

hohlen Atoms und damit die Dissipation der potenziellen Energie über oder direkt an der Oberfläche geschieht, so muss ich davon ausgehen, dass an der Einschlagstelle des Ions ein Bereich hoher elektronischer Anregung entsteht. Um eine dauerhafte strukturelle Veränderung des Festkörpers an der Oberfläche zu erreichen, muss die Energie, welche ursprünglich in das elektronische System dissipiert wurde, letztendlich dazu verwendet werden, um die Bindungen zwischen den Gitteratomen zu verändern oder aufzubrechen. Dies wird üblicherweise über eine Elektron-Phonon-Kopplung beschrieben, welche angibt, wieviel Energie aus dem Elektronensystem an Phononen des Kristallgitters abgegeben wird und umgekehrt. Demnach ist eine Abfolge von Prozessen für die Dissipation der potenziellen Energie und die daraus resultierende Defektentstehung verantwortlich.

strukturelle  
Veränderung

Eine mögliche Beschreibung der Defektbildung liefert das *Thermal-Spike-Model* (kurz TSM) [145]. Dabei ist zu beachten, dass dieses Modell für die Beschreibung nach dem Einschlag schneller Ionen in einen Festkörper entwickelt wurde. Die Voraussetzungen für dieses Modell (radiale Symmetrie, Aufheizung des freien homogenen Elektronengases) sehe ich auch in dem vorliegenden Fall des Einschlags eines langsamen, aber hochgeladenen Ions als gegeben an. Der Unterschied liegt in der Art der elektronischen Anregung. Da das Modell aber von einem bereits erhitzten Elektronensystem ausgeht, wirkt sich die Art der Anregung nicht aus. Im Fall der schnellen Ionen geschieht das Erhitzen durch *electronic stopping*. Im Fall der langsamen hoch-

Thermal-  
Spike-Model

### Zwei- Temperatur- Modell

geladenen Ionen bewirkt die Abregung durch zahlreiche Auger-Übergänge das Erhitzen des Elektronensystems. Da in beiden Fällen die Energiedichten in der gleichen Größenordnung liegen, sehe ich die Anwendung des TSM auch hierdurch nicht erschwert. Das TSM verwendet als Parameter eine effektive Elektronentemperatur, welche nicht übereinstimmt mit der realen thermodynamischen Elektronentemperatur. Die Beschreibung des Energietransports weg vom Ort der Anregung erfolgt durch ein sog. *Zwei-Temperatur-Modell* (kurz als TTM bezeichnet für engl. *Two-Temperature-Model*). Dieses Modell, welches aus zwei gekoppelten Diffusionsgleichungen besteht, erweist sich als sehr nützlich, wenn es darum geht, die Vorgänge im Festkörper nach einem sehr schnellen Erhitzen des Elektronensystems zu beschreiben. Auch die Vorgänge nach einem Laserbeschuss einer Oberfläche lassen sich damit beschreiben, da hier es ebenfalls nicht wichtig ist, wie das Elektronensystem erhitzt wurde. Neben den Materialeigenschaften wie Wärmekapazität  $C$  oder Wärmeleitfähigkeit  $K$  spielt die Wärmediffusion  $D$  eine entscheidende Rolle (jeweils für beide Temperaturbereiche Elektronen und Phononen). Die ursprünglich primär angeregten Elektronen (beschrieben durch einen Quellterm  $S(\vec{r}, t)$ ) stoßen sowohl untereinander als auch an Phononen. Die beiden gekoppelten Differentialgleichungen, um dies zu beschreiben, lauten:

$$\frac{\partial T_e}{\partial t}(\vec{r}, t) = D_e \Delta T_e(\vec{r}, t) - g \cdot (T_p(\vec{r}, t) - T_e(\vec{r}, t)) + S(\vec{r}, t) \quad (4.1)$$

$$\frac{\partial T_p}{\partial t}(\vec{r}, t) = D_p \Delta T_p(\vec{r}, t) - g \cdot (T_e(\vec{r}, t) - T_p(\vec{r}, t)) \quad (4.2)$$

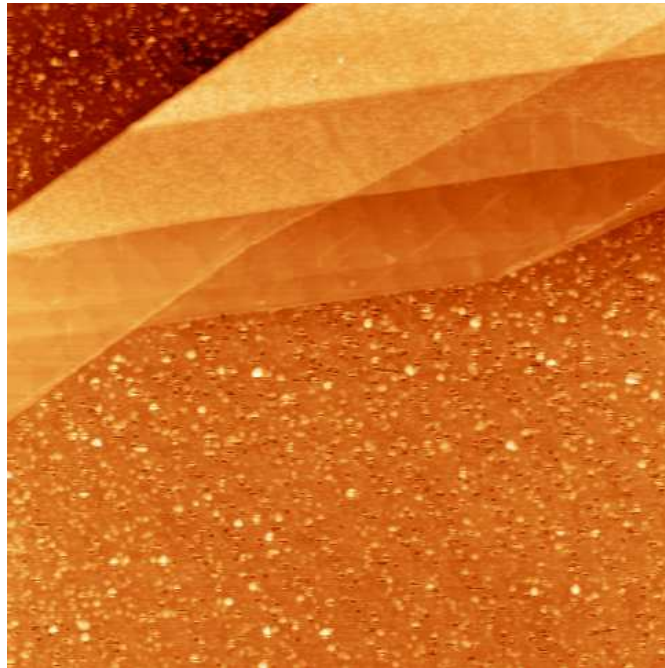
Darin beschreibt  $g$  eine Elektron-Phonon-Kopplung. Die Diffusion kann in Anhängigkeit der Stoßrate  $\tau$  bzw. der mittleren freien Weglänge  $\lambda$  angegeben werden:

$$D_e = \frac{1}{3} \lambda v = \frac{1}{3} v^2 \tau \quad (4.3)$$

### thermisches Aufschmelzen

Eine einfache Vorstellung ist, dass das Gitter in einem Volumen  $\delta V$  thermisch aufgeschmolzen wird, um eine dauerhafte Veränderung zu erreichen. Dies entspricht einer gewissen Energiedichte, welche über die stoffspezifische Wärmekapazität mit der Schmelztemperatur verbunden ist. Ausgehend von einer Schmelztemperatur für  $\text{SrTiO}_3$  von 2353 K [146] und einer Wärmekapazität von  $C_{\text{STO}} = 100 \text{ J/(K mol)}$  aus [147] kann das maximale Volumen bestimmt werden, welches mit Hilfe einer bestimmten Energiemenge aufgeschlozen werden kann. In dem hier vorliegenden Fall kann die Energie ursprünglich nur die potenzielle und kinetische Energie des Ions sein, welche beim Einschlag in den Festkörper dissipiert wird. Ich gehe dabei davon aus, dass die Energie instantan im Festkörper zur Verfügung steht und mache zunächst keine Aussagen über zeitliche Abläufe. Für den Fall eines  $\text{Xe}^{36+}$ -Ions ( $E_{\text{pot}} = 27, 79 \text{ keV}$ ) mit einer kinetischen Energie von 288 keV kann eine

**Abbildung 4.2:**  
 Rasterkraftmikroskop-  
 aufnahme  
 ( $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ , Parameter  
 wie zuvor) von  
 $\text{SrTiO}_3$ , teilweise be-  
 deckt mit Graphen.  
 Diese Probe wur-  
 de mit den gleichen  
 $\text{Xe}^{q+}$ -Ionen bestrahlt  
 wie in Abbildung 4.1,  
 jedoch ist die Flu-  
 enz deutlich höher.  
 Einzelne Defekte las-  
 sen sich erkennen,  
 bedecken aber die  
 gesamte  $\text{SrTiO}_3$ -  
 Oberfläche. Im obe-  
 ren Bereich ist das  
 Substrat von einigen  
 Schichten Graphen  
 bedeckt. Auffällig  
 ist, dass es auf dem  
 Graphen keine sicht-  
 baren Defekte gibt.



Stoffmenge von  $n = 2,46 \cdot 10^{-19}$  mol maximal thermisch aufgeschmolzen werden. Dies entspricht einem Volumen eines Würfels mit ca. 21 nm Seitenlänge. Diese Abschätzung vernachlässigt aber einige Prozesse, welche Energie aus dem Volumen  $\delta V$  abführen würden, welche dann nicht zum Aufschmelzen zur Verfügung stünde. Solche Prozesse sind das *sputtering*, Elektronenemission und die Energiediffusion (Elektronen und Phononen) im Festkörper. Weiterhin ist zu bedenken, dass die kinetische Energie entlang der Trajektorie im Festkörper abgegeben wird und nur ein kleiner Teil dort, wo man an der Oberfläche einen Defekt nachweisen kann. Deshalb ist davon auszugehen, dass deutlich weniger Energie zum Aufschmelzen des Festkörpers an der Oberfläche zur Verfügung steht. Demnach müsste auch die Ausdehnung der Defekte geringer sein.

Die mittels Rasterkraftmikroskop nachgewiesenen Defekte sind deutlich größer und weisen Durchmesser von ca. 50 nm auf (siehe Abbildung 4.1). Problematisch dabei ist, dass sich durch den Einfluss der Spitzengeometrie des Rasterkraftmikroskops die wahre laterale Ausdehnung der Hügel nicht ohne weiteres bestimmen lässt. Bei einer angenommenen Halbkugel als Defektvolumen im Festkörper wird das oben abgeschätzte Volumen deutlich überschritten, auch wenn man von einem Durchmesser von etwas weniger als 50 nm aus geht.

Warum lassen sich Defekte dieser Größe beobachten, wenn die dissipierte Energie dafür aber rechnerisch nicht ausreicht, um ein solch großes Volumen

Ursache der  
Defekte

aufzuschmelzen? Mehr Energie als die potenzielle und kinetische Energie des Ions steht nicht zur Verfügung. Vielmehr ist davon auszugehen, dass weniger Energie im Volumen  $\delta V$  zur Verfügung steht. In Betracht zu ziehen ist, dass die einfache Betrachtung des Aufschmelzens fehlerhaft ist oder dass zumindest die makroskopisch gewonnenen Werte für die Wärmekapazität und die Schmelztemperatur nicht in derart kleinem Maßstab anwendbar sind.

Eine mögliche Erklärung wäre, dass die Defektbildung nicht durch ein vollständiges Aufschmelzen hervorgerufen wird. Drei Prozesse kämen, neben dem thermischen Schmelzen, für die Defektbildung in Frage:

nicht-  
thermisches  
Schmelzen

- Das sog. nicht-thermische Schmelzen, welches als eine kohärente Anregung der Atome verstanden werden kann, wäre eine Möglichkeit zur Erzeugung von Defekten. Dies wurde bei der Bestrahlung von Isolatoroberflächen mit intensiver Laserstrahlung beobachtet [148]. Bedingung für diesen Prozess ist die lokale Erzeugung eines Elektronen-Löcher-Plasmas, wie es durch einen Laser erzeugt werden kann [149]. Zwar treten in einem hochgeladenen Ion ebenfalls sehr hohe elektrische Feldstärken auf, die sich mit einem intensiven Laserstrahl vergleichen lassen, aber ob dies ausreicht, um ein solches Plasma, wenn auch nur lokal, erzeugen zu können, kann ich nicht feststellen. Deswegen betrachte ich diesen Prozess lediglich als mögliche Erklärung für die Defektbildung.

Coulomb-  
Explosion

- Durch die *Coulomb-Explosion*, wie sie vielfach angenommen wurde als Ursache solcher Defekte (z.B. in [150]) oder die thermische Ausdehnung des Materials entsteht an der Einschlagstelle ein hoher Druck, der ausreichend groß ist, um um die Einschlagstelle herum den Festkörper zu verändern. Die alleinige *Coulomb-Explosion* scheint mir aber, wie bereits angemerkt, unwahrscheinlich zu sein, da es zu einer Hügelbildung und damit zu einer Volumenzunahme kommt, welche sich mit der alleinigen *Coulomb-Explosion* nicht erklären lässt.

Defect-  
Mediated  
Model

- Eine weitere Erklärung für die Defekterzeugung liefert das sog. *Defect-Mediated Model* [141, 151–153]. Dieses Modell beschreibt das *sputtering* und die damit verbundene Entstehung von Defekten dadurch, dass das Ion Elektron-Loch-Paare erzeugt und sog. Löcher im Valenzband verursacht. Durch starke Elektron-Phonon-Kopplung bilden sich sog. *self-trapped excitons* oder auch *self-trapped holes*, welche durch selbst verursachte Gitterverformungen lokalisiert sind [154, 155]. Dieses Modell setzt aber eine starke Elektron-Phonon-Kopplung voraus, wie z.B. in Alkalihalogeniden oder  $\text{SiO}_2$ , und es lassen sich durchaus Argumente dafür finden, dass dieses Modell Vorteile gegenüber dem *Coulomb-Explosion-Model* bietet [156].

Eine ausreichende Unterscheidung zwischen den einzelnen Prozessen kann ich im Rahmen dieser Arbeit nicht geben.



An dieser Stelle möchte ich auf eine weitere Beobachtung hinweisen, welche sich anhand der Rasterkraftmikroskopaufnahmen machen lässt. Auf dem Graphen finden sich keine Defekte (siehe Abb. 4.2) bzw. deutlich kleinere Defekte (siehe Abb. 4.1) als auf dem  $\text{SrTiO}_3$ . Bei ein bis zwei Monolagen Graphen zeigten sich kleinere Hügel, verglichen mit denen auf  $\text{SrTiO}_3$ . Bei noch mehr Schichten Graphen konnte ich keine Hügel finden.

Dies bedeutet, dass sich auf dem Graphen mit den verwendeten Ionen keine sichtbaren bleibenden Defekte erzeugen lassen. Eine mögliche Erklärung wäre, dass Graphen stabiler als  $\text{SrTiO}_3$  ist [157] und einen deutlich höheren Schmelzpunkt von ca.  $3800^\circ\text{C}$  aufweist [158], sofern ein Aufschmelzen bei der Defektbildung eine Rolle spielt. Eine weitere Erklärung wäre, dass Graphen eine deutlich höhere elektrische Leitfähigkeit aufweist. Diesen Einfluss halte ich folgenden Gründen für viel entscheidender als den hohen Schmelzpunkt aus:

keine Defekte  
auf Graphen

1. Eine *Coulomb-Explosion* sowie ein *Defect-Mediated Sputtering* wirken sich deutlich geringer aus als in einem Isolator, da die Ladungsträger im Graphen beweglicher sind. Bestrahlungen von HOPG (*highly oriented pyrolytic graphite*) zeigen zwar, dass es möglich ist Defekte zu erzeugen, allerdings weisen diese deutlich geringere Durchmesser auf (ca. 5 nm) und sind größtenteils nur mit einem Rastertunnelmikroskop nachgewiesen worden. Ein Nachweis mittels eines Rasterkraftmikroskops gelang meines Wissens nur für eine Bestrahlung mit  $\text{Xe}^{46+}$  [159].

Aus den Gleichungen 4.2 ist ersichtlich, dass, neben der Kopplung  $g$ , die Diffusivität  $D$  eine entscheidende Rolle für die zeitliche Entwicklung der Temperatur  $T$  am Ort  $\vec{r}$  spielt. Da die Stoßrate zwischen einem hochenergetischen und einem niederenergetischen Elektron gering ist, muss die Diffusivität temperaturabhängig angenommen werden [160]. Diese Diffusivität (siehe Gleichung 4.3) ist für leitfähige Materialien bedeutend größer als für Isolatoren. Eine genaue quantitative Analyse ist mir leider innerhalb dieser Arbeit nicht möglich. Eine solche Analyse zeigte für den Fall schneller hochgeladener Ionen, dass in  $\text{SrTiO}_3$  nach dem Beschuss lokal Elektronentemperaturen von  $10^5$ – $10^6$  K auftraten können [161]. Diese Werte sind durchaus vergleichbar mit dem hier vorliegenden Fall langsamer hochgeladener Xe-Ionen, da die Energie, welche entweder über Auger-Abregung oder über *electronic stopping* dissipiert wird, in der gleichen Größenordnung liegt. Zudem wurden in dem MIM-Experimenten Elektronentemperaturen in der gleichen Größenordnung ermittelt (siehe Abschnitt 4.2.3).

$T_e \approx 10^5$  K

2. In der Abbildung 4.1 wird ersichtlich, dass die Hügel auf den dünnen Graphenschichten ( $n \leq 2$ ) deutlich kleiner als auf dem unbedeckten  $\text{SrTiO}_3$  sind. Dies kann nicht damit erklärt werden, dass die Hügel nur zum oberen Teil aus dem Graphen herausragen. Addiert man die

gemessene Hgelhhe über der Monolage Graphen (ca. 1,5 nm) und die Schichtdicke der Monolage (0,34 nm [162]), so bleibt die Gesamthöhe deutlich unter der eines Hügels auf unbedecktem SrTiO<sub>3</sub>.

#### 4.1.2. Schnelle hochgeladene Ionen als Projektil

Die Abbremsung erfolgt bei verhältnismäßig schnellen Ionen, unabhängig von Ihrem Ladungszustand, grotenteils durch *electronic stopping*, je nach Geschwindigkeit. Diese elektronische Anregung kann sich im Isolator nur sehr eingeschränkt ausbreiten, weshalb um die Ionentrajektorie herum innerhalb des Festkörpers ein Bereich hoher elektronischer Anregung entsteht. All dies wurde schon in Abschnitt 2.3.1 mit den Begriffen *Thermal Spike* und *Coulomb-Explosion* eingehend beschrieben.

homogene  
Elektronenver-  
teilung

Beiden Modellen gemein ist, dass der Festkörper und insbesondere die Elektronenverteilung darin als nahezu homogen angenommen wird. Das *electronic stopping* erfolgt derart, dass das Ion durch eine homogen verteilte Elektronenwolke fliegt. Dieses Modell genügte auch für die bisherigen Annahmen und Experimente. Ein Beispiel dafür sind Experimente, in denen Isolatoroberflächen unter senkrechtem Einfall mit schnellen hochgeladenen Ionen bestrahlt wurden. Als Auswirkung dieser Bestrahlung ergaben sich hügelartige Defekte auf den Oberflächen.

Die Entstehung dieser Hügel kann mittels *Thermal Spike* qualitativ beschrieben werden. Demnach kommt es zu einem Aufschmelzen des Kristallmaterials und folgendem Aufquellen bzw. zu einer Coulombabstoßung. Bei der anschließenden Abkühlung und Relaxation verbleiben hügelartige Defekte auf der Oberfläche als Ergebnis der Materialausdehnung.

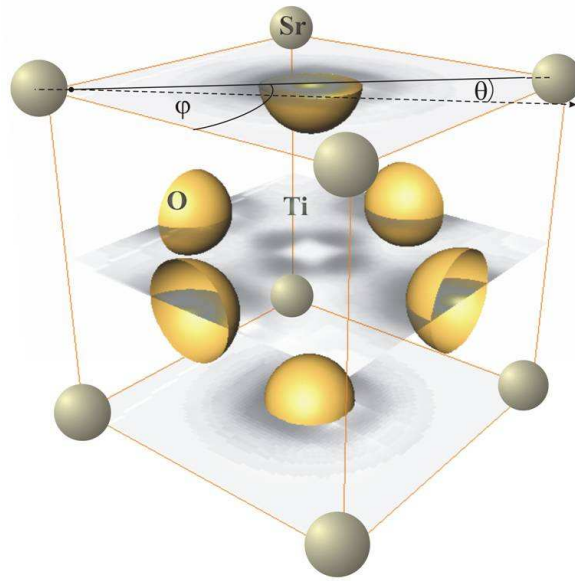
Bei den bestrahlten Proben, die für die Experimente in diesem Abschnitt verwendet wurden, handelt es sich um kommerziell von der Firma **Crystec** erworbene SrTiO<sub>3</sub>-Kristalle mit den Abmessungen 10 mm × 10 mm × 1 mm, welche außer einer Reinigung mit Aceton keiner weiteren Präparation unterzogen wurden. Vor der Bestrahlung wurden Rasterkraftmikroskopaufnahmen gemacht, die eine saubere Oberfläche mit atomaren Terrassenstufen von einigen Nanometern Breite zeigten.

DFT

Als Material für die Bestrahlung wurde SrTiO<sub>3</sub> ausgewählt, weil es sich aufgrund der Kristallstruktur um ein Schichtsystem mit unterschiedlicher Elektronendichte handelt (siehe Abbildung 4.3). Die Elektronendichte wurde mittels Dichte-Funktional-Theorie bestimmt (berechnet mithilfe des **ABINIT**-Paketes [164] zusammen mit den Pseudopotenzialen erzeugt mit dem **fhi98pp**-Code [165]). Wie in der Abbildung zu erkennen ist, ergibt sich aus den Rechnungen eine stark inhomogene Elektronenverteilung. Bemerkenswert ist, dass die Elektronenkonzentration in der TiO<sub>2</sub>-Ebene deutlich über der der SrO-Schicht liegt.



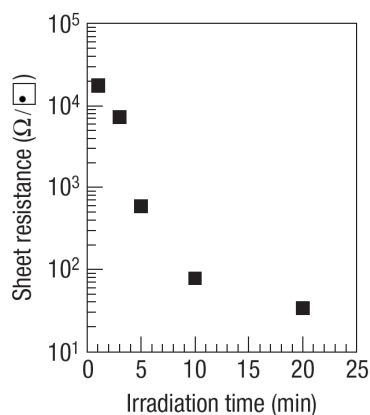
**Abbildung 4.3:** Einheitszelle der Perowskit-Kristallstruktur von  $\text{SrTiO}_3$ . Dargestellt sind die Positionen der Sr-Atome in den acht Ecken; die der O-Atome mittig auf den sechs Seitenflächen. Die Position des Ti-Atoms (nicht dargestellt) befindet sich mittig im Würfel. Die Elektronendichte ist als grauer Schatten in der jeweiligen Schichtebene dargestellt. Die beiden eingezeichneten Winkel dienen der Orientierung für die Ionentrajektorie (aus [163]).



### Bestrahlungen unter senkrechtem Einfall ( $\Theta = 90^\circ$ )

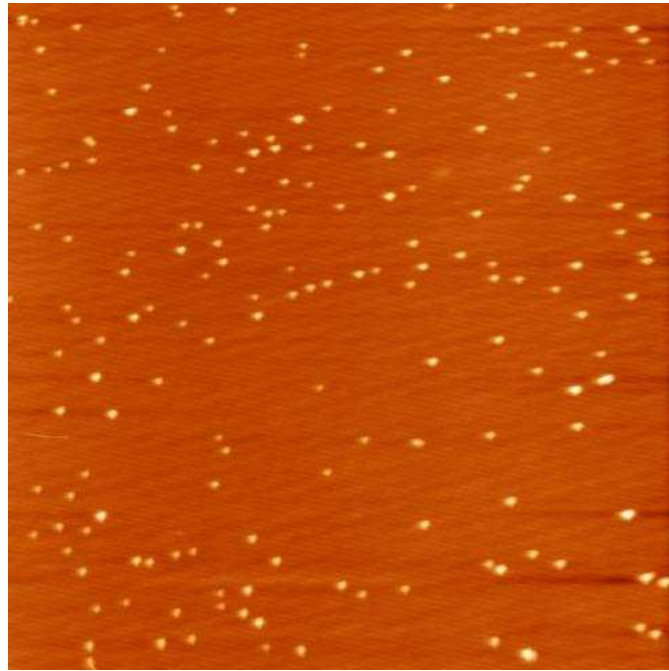
Zunächst wurden Bestrahlungen mit  $\text{Xe}^{21+}$ - und  $\text{Pb}^{23+}$ -Ionen mit einer kinetischen Energie von 92 MeV bzw. 110 MeV unter normalem Einfall, d.h. senkrecht zur optischen Oberfläche und damit auch annähernd unter  $\Theta = 90^\circ$  (siehe Abbildung 4.3), vorgenommen. Für diese Ionen ergibt sich laut SRIM ein Energieübertrag von ungefähr  $dE/dx = 21 \text{ keV/nm}$  bzw.  $24 \text{ keV/nm}$ , der fast ausschließlich auf das *electronic stopping* zurückzuführen ist, da das *nuclear stopping* nur zu ungefähr einem Prozent beiträgt. Die Dissipation der kinetischen Energie führt demnach direkt zu einer elektronischen Anregung, vergleichbar mit der Dissipation der potenziellen Energie (Abschnitt 4.1.1).

fast nur  
electronic  
stopping



**Abbildung 4.5.:** Spezifischer Widerstand von  $\text{SrTiO}_3$  bei 300 K unter Bestrahlung mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen (300 eV, 3 ML/min, aus [166]).

Die direkt nach der Bestrahlung *in situ* angefertigten Rasterkraftmikroskopaufnahmen zeigen auch ein ähnliches, zumindest vergleichbares Bild. Die zuvor glatte, aus Terrassen aufgebaute Oberfläche ist mit hügelartigen Defekten bedeckt. Die Anzahl der Defekte entspricht genau der Fluenz, die in den Experimenten mit jeweils ungefähr 10 Ionen/ $\mu\text{m}^2$  gewählt wurde. Der Grund dafür ist der, dass einerseits genügend Defekte beobachtet werden können, um eventuelle statistische Schwankungen herausmitteln zu können, andererseits aber sichergestellt ist, dass sich die Defekte nicht überlagern.



**Abbildung 4.4.:** Rasterkraftmikroskopaufnahme eines  $4\ \mu\text{m} \times 4\ \mu\text{m}$  großen Ausschnitts einer  $\text{SrTiO}_3(110)$ -Oberfläche nach der Bestrahlung mit  $\text{Pb}^{23+}$ -Ionen ( $E_{\text{kin}}=110\ \text{MeV}$ ,  $\Theta = 90^\circ$ ,  $11\ \text{Ionen}/\mu\text{m}^2$ ). Die hellen Bereiche stellen durch den Ionenbeschuss verursachte hügelartige Defekte dar mit einer Höhe von jeweils 3–4 nm und einem Durchmesser von jeweils 30–60 nm.

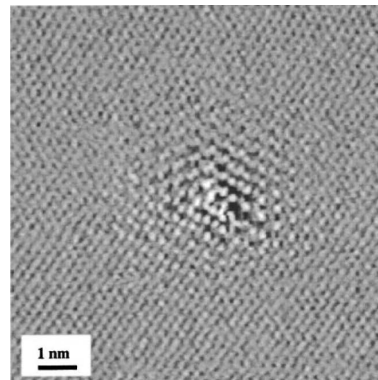
Leitfähigkeit  
durch  
Beschuss

Ein kleiner Einschub: Bemerkenswert aus experimenteller Hinsicht ist, dass direkt nach der Bestrahlung *in situ*-Messungen mit einem Rasterkraftmikroskop möglich waren, obwohl es sich bei  $\text{SrTiO}_3$  um einen Isolator handelt und es während der Bestrahlung keine Ladungskompensation, wie z.B. eine Elektronenbestrahlung, gab. Andere bestrahlte und untersuchte Materialien (u.a.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) zeigten direkt nach der Bestrahlung deutliche Aufladungseffekte und deren Oberflächen konnten nicht direkt nach der Bestrahlung mittels Rasterkraftmikroskop abgebildet werden. Eine Erklärung für die fehlende Aufladung ist die Eigenschaft von  $\text{SrTiO}_3$  durch Ionenbeschuss elektrisch leitfähig zu werden. Dies zeigen makroskopische Vierpunktmessungen der Leitfähigkeit von bestrahlten Proben (siehe Abbildung 4.5) [166]. Zu verstehen ist dies so, dass am Einschlagsort jeweils die Kristallstruktur zerstört und dort ein Bereich mit erhöhter elektrischer Leitfähigkeit geschaffen wird. Demnach kann auch nach dem Einschlag die Ladung lokal kompensiert werden. Dieser Isolator eignet sich auch aufgrund dieser Eigenschaft, neben all den anderen bemerkenswerten Eigenschaften von  $\text{SrTiO}_3$ , sehr gut für Bestrahlungsexperimente mit (hochgeladenen) Ionen.

Die Rasterkraftmikroskopaufnahmen zeigen ein Bild der Oberfläche, welches dem einer Isolatoroberfläche nach dem Beschuss mit langsamen hochgeladenen Ionen gleicht (Abschnitt 4.1.1). Obwohl beim Einschlag eine überwiegend elektronische Anregung stattgefunden hatte, zeigen sich deutliche Veränderungen der Kristallstruktur an der Einschlagstelle. Somit muss auch hier via Elektron-Phonon-Kopplung ein Energieübertrag von den angeregten Elektronen auf das Kristallgitter erfolgt sein. Eine Beschreibung dieses Vorgangs lieferte bisher das *Thermal Spike*-Modell [101, 145]. Nach diesem Modell entsteht entlang der Ionenspur ein zylindrischer Bereich, in dem das Material amorphisiert wurde oder wieder rekristallisiert ist. Die Hügel stellen das Ende einer solchen Ionenspur dar. Die Hügelbildung kann so erklärt werden, dass es zu einer Ausdehnung des Materials innerhalb des Zylinders kommt, was zu einer Art „Schwellung“ an der Oberfläche führt, die schließlich einen Hügel bei der Erstarrung ausbildet. Unterschiede konnten für beide Ionen-elemente und -energien anhand der erzeugten Defekte nicht beobachtet werden.

Ob das Material in der Ionenspur und damit auch das Material des Hügels in dem vorliegenden Fall amorph oder kristallin ist, kann aus den vorliegenden Rasterkraftmikroskopaufnahmen nicht erkannt werden. Mir sind auch keine Messungen auf vergleichbaren Materialien bekannt, die eine ausreichend hohe Auflösung bieten, um diese Frage der Materialbeschaffenheit klären zu können. Für andere Materialien, wie Graphit (HOPG, siehe Abbildung 4.6) und  $\text{SiO}_2$  (Abbildung 3.5) sind mir hochauflösende Rastertunnelmikroskopaufnahmen bekannt, welche die atomare Struktur von ioneninduzierten Schäden zeigen [98, 167]. Diese sind aber nur sehr bedingt mit dem hier vorliegenden Experiment vergleichbar, da es sich in der angegebenen Referenz im Gegensatz zu dieser Arbeit um schnellere Ionen und, zumindest für HOPG, nicht um einen Isolator, sondern um elektrisch leitfähiges Material handelt. Für einen Isolator wie in meinen Experiment ist zu erwarten, dass die Umordnung bzw. Schädigung des beschossenen Materials mindestens so stark auftritt wie bei den HOPG-Proben aus der Referenz.

Die Defekte weisen allesamt eine Höhe von 3–4 nm und jeweils einen Durchmesser von 30–60 nm auf. Dabei ist zu beachten, dass es sich um Rasterkraftmikroskopaufnahmen handelt und die laterale Ausdehnung der Hügel in der Aufnahme von der Spitzengeometrie der verwendeten Spitze abhängig ist. Somit ist die Breite als ein Maximalwert anzusehen. Die tatsächliche

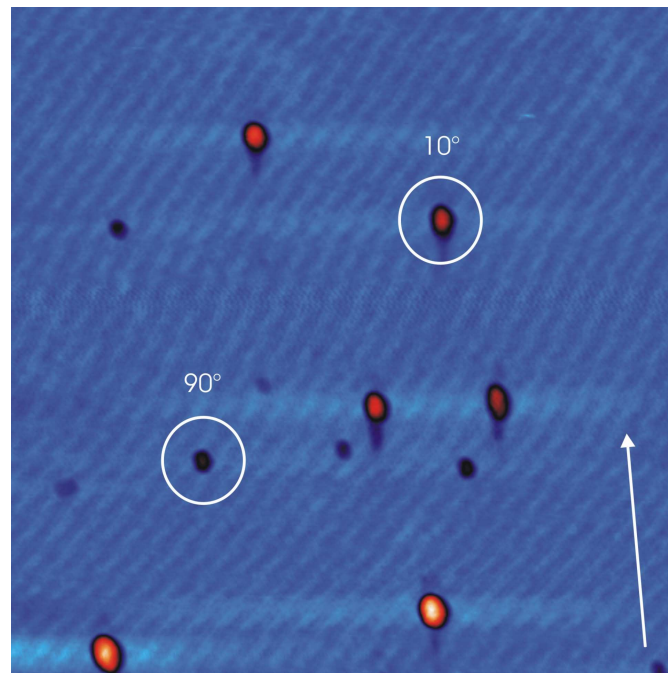


amorph oder  
kristallin?

**Abbildung 4.6.:** Rastertunnelmikroskopaufnahme einer Einschlagstelle eines Xe-Ions mit  $E_{\text{kin}}=1,47$  GeV,  $\theta = 90^\circ$  auf HOPG (aus [167]).

Breite dürfte geringer ausfallen. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Ion einen solchen Defekt erzeugt, liegt nahezu bei 100%. Die Genauigkeit dieser Bestimmung wird durch statistische Schwankungen der Defektdichte auf der Oberfläche (Homogenität der Ionenverteilung) und der Genauigkeit bei der Primärionenstrommessung bestimmt.

### Bestrahlungen unter streifendem Einfall ( $\Theta = 10^\circ - 0,5^\circ$ )



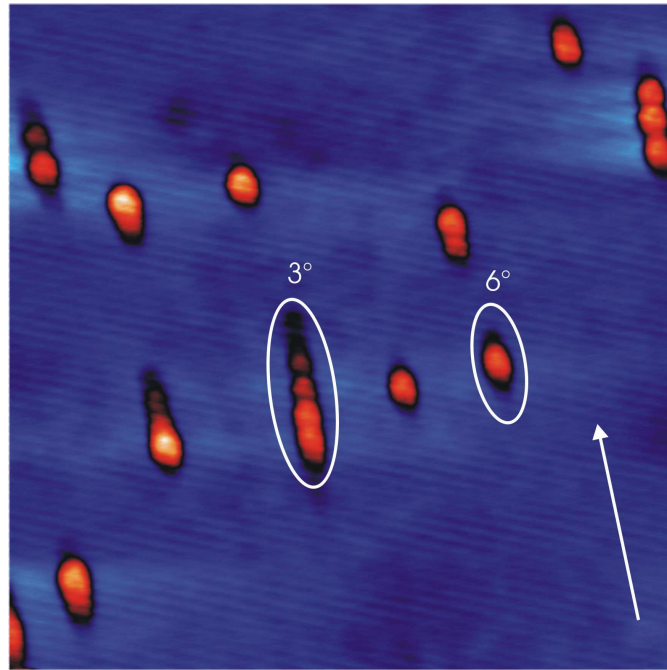
**Abbildung 4.7.:** Rasterkraftmikroskopische Aufnahme eines  $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$  großen Ausschnitts einer  $\text{SrTiO}_3(110)$ -Oberfläche nach der Bestrahlung mit  $\text{Xe}^{23+}$ -Ionen ( $E_{\text{kin}}=92 \text{ MeV}$ ,  $\Theta = 90^\circ$ ,  $\Theta = 10^\circ$ ,  $10 \text{ Ionen}/\mu\text{m}^2$ ). Im Vergleich zu Abbildung 4.4 sind hier zwei unterschiedliche Arten von Hügeln erkennbar. Die kleineren Hügel entstanden bei einem Beschuss unter  $90^\circ$ . Bei der Bestrahlung unter  $10^\circ$  hingegen entstanden Hügel, die zum einen höher sind ( $5\text{--}6 \text{ nm}$ ) und zum anderen entlang der Ionenflugrichtung (Pfeil) eine Schulter aufweisen. Erkennbar sind ebenfalls die Terrassen der  $\text{SrTiO}_3$ -Oberfläche.

Die Bestrahlung der Proben mit identischen Ionen unter Winkeln von  $60^\circ$  und  $30^\circ$  (gegenüber der Oberflächenebene) brachte keine signifikanten Unterschiede; das Muster der erzeugten Defekte wich mit keinem erkennbaren Unterschied von dem der unter  $90^\circ$  bestrahlten Proben ab.

höhere Hügel  
ab  $10^\circ$

Bei der Bestrahlung unter einem Winkel von  $10^\circ$  zeigten sich die Hügel gegenüber den vorigen Bestrahlungen deutlich erhöht ( $5\text{--}6 \text{ nm}$  anstelle von

3–4 nm) und es wurde eine Struktur erkennbar, die von der nahezu kreisrunden Hügelform abweicht. Entlang der Einfallsrichtung der Ionen bildete sich eine seitliche Schulter aus, welche, aus der Einfallsrichtung gesehen, vor dem eigentlichen Defekt liegt. In Abbildung 4.7 ist dies deutlich zu sehen. Beide Arten von Hügeln und damit die Winkel, unter denen der Beschuss stattgefunden hat, können unterschieden werden.

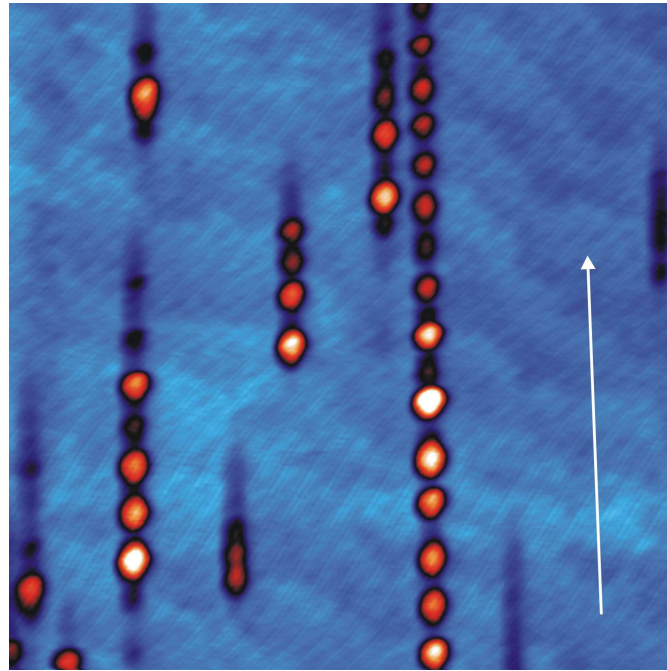


**Abbildung 4.8.:** Rasterkraftmikroskopaufnahme eines  $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$  großen Ausschnitts einer  $\text{SrTiO}_3(110)$ -Oberfläche nach der Bestrahlung mit  $\text{Xe}^{23+}$ -Ionen ( $E_{\text{kin}}=92 \text{ MeV}$ ,  $\Theta = 6^\circ$ ,  $\Theta = 3^\circ$ ,  $10 \text{ Ionen}/\mu\text{m}^2$ ).

Eine weitere Verringerung des Bestrahlungswinkels ( $9^\circ$ ) führt zu einer verstärkten Ausprägung der Schulter und somit zu einer größeren lateralen Ausdehnung der Defekte an der Oberfläche entlang der Ionenflugrichtung (siehe Abbildung 4.8). Die Höhe der Defekte verändert sich hingegen nicht gegenüber einer Bestrahlung unter  $10^\circ$ . Bei Defekten nach einer Bestrahlung unter noch kleinerem Winkel (hier:  $6^\circ$ ) kommt es nicht nur zu einer weiteren Vergrößerung der Ausdehnung, was aus der Kontinuität zu erwarten gewesen wäre, sondern auch zu einer Ausbildung einer anderen Struktur. Es ist nicht nur ein langgestreckter Hügel oder ein Hügel mit Schulter erkennbar, vielmehr sind es nunmehr mehrere (zwei bis drei) aneinander gereihte Hügel, die ineinander übergehen, wenn man eine nahezu kreisförmige Grundfläche annimmt. Die Höhe ändert sich wiederum nicht erkennbar.

mehrere Hügel





**Abbildung 4.9.:** Rasterkraftmikroskopaufnahme eines  $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$  großen Ausschnitts einer  $\text{SrTiO}_3(110)$ -Oberfläche nach der Bestrahlung mit  $\text{Xe}^{23+}$ -Ionen ( $E_{\text{kin}}=92 \text{ MeV}$ ,  $\Theta = 2^\circ$  &  $\Theta = 1^\circ$ ,  $10 \text{ Ionen}/\mu\text{m}^2$ ). Erkennbar sind diskontinuierliche Defekte entlang der Ionenflugrichtung (Pfeil).

Bei noch kleineren Einstrahlwinkeln steigt die Länge der Defektstrukturen weiter an. Dies geschieht allerdings nicht proportional mit Abnahme des Einstrahlwinkels, sondern bei kleinen Winkeln ist ein verhältnismäßig starker Anstieg der Verlängerung zu beobachten. Dies deutete sich bereits bei den Defekten der Bestrahlung unter  $3^\circ$  an. Bei den Defekten, welche durch die Bestrahlung unter  $\Theta \leq 2^\circ$  erzeugt wurden, ist eine Trennung zwischen zwei benachbarten Hügeln zu beobachten; die Hügel gehen nicht mehr ineinander über. Zwischen zwei benachbarten Hügeln zeigt sich keine Erhöhung des Probenmaterials gegenüber der die Defekte umgebenden Oberfläche. Wäre es eine optische Aufnahme, könnte man sagen, dass die ursprüngliche unbeschädigte Oberfläche zwischen zwei Hügeln sichtbar wäre. Wie bei größeren Winkeln auch, kann die Ionenflugrichtung an den Defekten erkannt werden. Einzelne Hügel liegen wie an einer Kette aufgereiht entlang der Flugrichtung. Da die Verteilung der Einschläge der Ionen auf der Probenoberfläche rein zufällig ist (lediglich die Dichte und die makroskopische Homogenität lässt sich in gewissen experimentellen Grenzen wählen) und die Anzahl der Hügelketten mit der Anzahl der aufgetroffenen Ionen ungefähr übereinstimmt, muss ich davon ausgehen, dass alle Hügel einer Kette von einem einzelnen

getrennte  
Hügel

Hügelketten

Ion erzeugt wurden. Dabei ist allerdings zu beachten, dass mehrere Ketten der Länge nach ineinander übergehen können und nicht nur durch ein einzelnes Ion erzeugt wurden.

Zunächst möchte ich auf folgende Beobachtungen hinweisen:

- Die Hügelketten verlaufen ausnahmslos gerade. Dies zeigt, dass es keine Stöße zwischen dem einfallenden Ion und den Festkörperatomen gibt. Demnach muss die Wechselwirkung zwischen dem Ion und dem Festkörper ausschließlich auf dem *electronic stopping* beruhen.
- Es ist nicht erkennbar, dass Oberflächenstrukturen wie z.B. Terrassenstufen eine Auswirkung auf die Erzeugung der Defekte haben. Bei den hier gezeigten Aufnahmen sind die einzelnen Hügel größer als die typischen Terrassenbreiten, weshalb eine verbindliche Aussage anhand dieser Messungen nicht getroffen werden kann. In anderen (hier nicht gezeigten) Bestrahlungen mit größeren Terrassen konnte ebenfalls kein Einfluss von Stufenkanten gefunden werden. Auch eine zweifache Bestrahlung senkrecht zueinander ( $\Theta$  identisch,  $\varphi = 90^\circ$ ; zur Definition der Winkel siehe Abbildung 4.3) zeigte keine Abhängigkeit von Terrassen oder Kanten, der Einstrahlungsrichtung bzgl. des azimuthalen Winkels  $\varphi$  oder auch, ob bereits ein Defekt vorhanden war oder nicht.

gerade  
Hügelketten

Was ist die Ursache für die Entstehung dieser Hügelketten? Um dies zu diskutieren, möchte ich auf weitere Beobachtungen hinweisen:

- Die Hügel sind nahezu gleichförmig (gleiche Höhe, gleicher Durchmesser). Je länger eine Kette ist, desto mehr gleichförmige Hügel reißen sich aneinander. Lediglich an beiden Enden der Ketten (gibt man den Ketten durch die Flugrichtung des Ions eine Orientierung, kann man auch von einem Anfang und Ende sprechen) nimmt die Größe der Hügel zunächst zu und am Ende wieder ab, als ob die Hügel gleich einem dynamischen Prozess aus der Oberfläche auf- und wieder abtauchen.
- Die Hügel innerhalb einer Kette weisen annähernd die gleichen Abstände (Maximum bis Maximum) zu benachbarten Hügeln auf. Dieser Abstand findet sich auch in den anderen Ketten an der Oberfläche wieder und kann auf der gleichen (nicht derselben!) Oberfläche in einer weiteren Bestrahlung innerhalb der Fehlerschwankungen reproduziert werden.
- Die Hügel sind voneinander getrennt. Dies bedeutet, dass Bereiche des Festkörpers vom Ion an oder knapp unter der Oberfläche durchquert wurden, ohne dass es an diesen Stellen zu einer nachweisbaren Modifikation des Festkörpers kam. Zumindest ist hier die Oberflächenveränderung deutlich geringer als bei den benachbarten Hügeln.

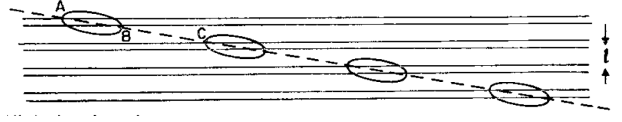
gleichförmige  
Hügel

gleiche  
Abstände

Einen Hinweis zur Erklärung der Hügelentstehung liefert die Art der Ab-

bremsung der Ionen mit den hier auftretenden Energien: *electronic stopping* (in dem Bereich, der mittels der Theorie nach Lindhard, Scharff und Schiøtt beschrieben werden kann; siehe Gleichung 2.14).

Einen weiteren Hinweis liefern Untersuchungen von durch Ionen verursachten diskontinuierlichen Spuren in van-der-Waals-Materialien ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ ), welche mit Hilfe von Transmissions-Elektronen-Mikro-



**Abbildung 4.10.:** Modell nach Morgan und Chadderton zur Erklärung von diskontinuierlichen Materialmodifikationen durch Zerfallsfragmente (Spur als gestrichelte Linie dargestellt) in Schichtmaterialien [168].

skopie nachgewiesen wurden [168]. Demnach ist die stark inhomogene Elektronenverteilung innerhalb des Schichtmaterials der Grund für die diskontinuierlichen Spuren. Die  $\pi$ -Bindungselektronen befinden sich innerhalb einer Kristallebene. Die Bindungen dieser Ebenen untereinander bestehen nur aus Wasserstoffbrückenbindungen, weshalb die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektronen zwischen den Kristallebenen sehr gering ist. Die Abbremsung und damit die Energieabgabe eines Ions ist, da abhängig von der umgebenden Elektronendichte, in diesen Materialien nicht gleichmäßig, sondern variiert stark. Dies lässt sich wie folgt beschreiben:

Um  $(-dE/dx)_e$  abzuschätzen, wird ein zylindrisches Volumen  $V_0 = \pi \cdot p_0^2 \cdot dx$  um die Ionenspur angenommen.  $p_0$  ist dabei der Stoßparameter welcher angibt, bis zu welchem Abstand von der Ionenspur gerade noch die effektive Ionisierungsenergie  $I$  übertragen wird:

$$\left(p_0^2 + \frac{b^2}{4}\right) = \frac{Z_{\text{eff}}^2 e^4}{EI} \left(\frac{M}{m}\right) \quad (4.4)$$

$M$ ,  $E$  und  $Z_{\text{eff}}$  sind jeweils die Masse, die kinetische Energie und die effektive Ladung des Ions.  $I$  kann angenähert werden durch  $Z_2 \cdot I_0$  mit  $Z_2$  als Element und  $I_0$  als erstes Ionisierungspotenzial des Kristallmaterials. Mit dieser Gleichung ergeben sich Stoßparameter  $p_0$  in der Größenordnung von einem Angström und liegen damit unter den Abständen zwischen den Kristallebenen ( $\text{MoS}_2$ : 6,13 Å;  $\text{WSe}_2$ : 6,47 Å). In Anlehnung an Abbildung 4.10 muss für die Entstehung diskontinuierlicher Defektspuren gelten:

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{\text{AB}} > \left(-\frac{dE}{dx}\right)_{\text{Schwelle}} > \left(-\frac{dE}{dx}\right)_{\text{BC}} \quad (4.5)$$

Dabei ist der Bereich AB die Kristallschicht mit hoher Elektronendichte und BC der Bereich mit geringer Elektronendichte zwischen den Schichten. So kann ein Wert für die Abbremsung als Schwelle definiert werden, dessen Betrag zwischen denen der beiden Bereiche liegt. Für kleine Einfallswinkel  $\Theta$  durchfliegt das Ion relativ große Bereiche BC, in denen die Abbremsung zu gering ist, um die kritische Schwelle zur Defekterzeugung zu überschrei-

Schicht-  
material

Stoßparameter



ten. Danach erreicht es eine Kristallebene AB und durchfliegt diese für eine relativ große Strecke. Das Ergebnis dieses Ioneneinschlags ist eine diskontinuierliche Erzeugung von Defekten. Wird  $\Theta$  zu groß und überschreitet einen gewissen Winkel, gehen die einzelnen Defekte ineinander über und bilden eine durchgehende Defektspur.

Dieses Verhalten entspricht dem von uns beobachteten Verhalten der Defekterzeugung auf  $\text{SrTiO}_3$ . Es handelt sich bei den hier bestrahlten Proben zwar nicht um ein Schichtsystem aus Kristallebenen, welche lediglich über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden sind, jedoch weist  $\text{SrTiO}_3$  ebenfalls eine stark anisotrope Elektronendichte auf (siehe Abbildung 4.3).

vergleichbares  
Verhalten

Allerdings gibt es einen signifikanten Unterschied zu den van-der-Waals-Schichtmaterialien. Würde die Elektronendichte nur senkrecht zur Oberfläche variieren (die Elektronen wären in Schichten parallel zur Oberfläche verteilt), so würde mit variierendem Einfallswinkel  $\Theta$  der Abstand der Hügel variieren, die Anzahl der Hügel bliebe aber konstant. Dies setzt voraus, dass es nur bis zu einer bestimmten Eindringtiefe zu sichtbarer Hügelbildung an der Oberfläche kommt. Dies muss ich allerdings annehmen, da die Anregung im Festkörper zylinderförmig um die Ionenspur verteilt ist (und ab einer bestimmten Tiefe reicht der Radius des Zylinders nicht mehr an die Oberfläche). Zudem deckt sich dies mit den Beobachtungen, dass die Hügel zum Ende der Kette niedriger werden und im Festkörper abzutauchen zu scheinen.

Würde die Elektronendichte nur parallel zu Oberfläche variieren (die Schichten homogener Elektronendichte stehen in diesem Fall senkrecht zur Oberfläche), so würde sich bei unterschiedlichen Einfallswinkeln  $\Theta$  die Anzahl der Hügel ändern, nicht aber ihr Abstand. Aber auch dies ist nicht der Fall. Zudem müsste sich ein Einfallswinkel  $\Theta$  finden lassen, bei dem es zu keiner Defektbildung kommt, da das Ion parallel zu den Schichten ausreichend hoher Elektronendichte fliegt, diese aber nie kreuzt. Dies wurde allerdings nicht beobachtet. Nach diesen Überlegungen muss im Festkörper die Elektronendichte sowohl senkrecht als auch parallel zur Oberfläche unterschiedlich sein, damit sich mit variierendem Einfallswinkel  $\Theta$  sowohl die Kettenlänge als auch der Abstand der Hügel innerhalb der Kette ändern. Diese Überlegung deckt sich mit den errechneten Elektronendichten in  $\text{SrTiO}_3$ .

Dass diese Elektronendichte ein Parameter für das Maß der lokalen Energiedissipation ist, scheint evident zu sein. Diese elektronische Anregung wird durch eine nahezu punktförmige Ladung (das Ion) verursacht, welches sich schnell durch den Kristall bewegt. Wie hoch die Ladung des Ions im Kristall ist, kann mit Hilfe einer empirischen Gleichung [169] von Shima et al., die durch Beschuss von dünnen Kohlenstofffolien mit schnellen (35-146 MeV)

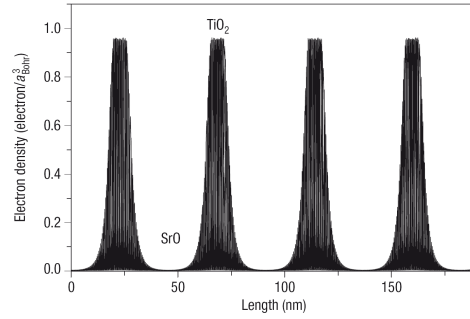
Ladungszu-  
stand im  
Kristall

hoch geladenen Ionen gewonnen wurden, beschrieben werden:

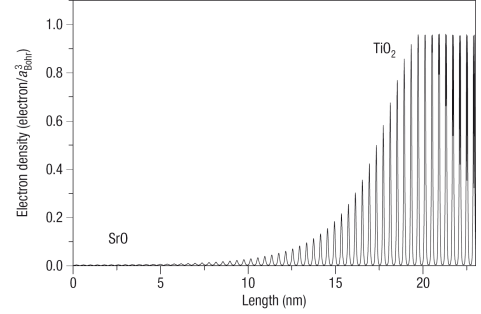
$$F(q) = F_m \exp \left[ -\frac{t^2}{2(1 + \epsilon t)} \right] \quad (4.6)$$

Darin ist  $F(q)$  der Anteil des ursprünglichen Ladungszustandes,  $F_m$  der maximal im Festkörper erreichbare Ladungszustand,  $t = (q - q_0)/\sigma$  mit  $\sigma$  und  $\epsilon$  als Fit-Parameter zum Anpassen der Kurve an die experimentell gewonnenen Daten. Aufgrund zusätzlicher experimenteller Daten [170] lässt sich für unseren Fall ein effektiver Gleichgewichtsladungszustand von  $q_{\text{eff}} = 23$  abschätzen, der damit dem ursprünglichen Ladungszustand  $q_0 = 23$  entspricht.

$q_{\text{eff}} \approx q_0$



**Abbildung 4.11.:** Berechnete Elektronendichte entlang der Flugstrecke für einen Winkel von  $\Theta = 0,5^\circ$  (siehe Abbildung 4.3).



**Abbildung 4.12.:** Ausschnitt aus der nebenstehenden Abbildung, um die Beiträge einzelner Einheitszellen bzw. Sauerstoffatome aufzulösen.

Ich kann nach all diesen Betrachtungen davon ausgehen, dass sich ein hochgeladenes Ion, angenommen als nahezu punktförmige Ladung, mit der Geschwindigkeit  $v$  durch einen Festkörper mit inhomogener Elektronendichte bewegt. Trägt man die Elektronendichte entlang der zurückgelegten Flugstrecke ( $\Theta = 0,5^\circ$ ,  $\varphi = 0^\circ$ ) des Ions innerhalb des Festkörpers ( $\text{SrTiO}_3(100)$ ) auf, so ergibt sich ein Bild, wie es in Abbildung 4.11 gezeigt ist. Entlang der Flugstrecke, von einer Einheitszelle zur nächsten, variiert der durchflogene Bereich minimal bei kleinem Einfallswinkel  $\Theta$ , so dass sich von einer zu nächsten Einheitszelle auch der durchflogene Bereich und in ihm die Elektronendichte ein wenig ändert. In Abbildung 4.12 ist die Elektronendichte entlang der Flugbahn derart aufgetragen, dass sich die Werte der einzelnen Einheitszellen erkennen lassen. Nach der Modellvorstellung vom Kristallgitter existiert pro Einheitszelle eine  $\text{TiO}_2$ -Schicht mit hoher Elektronendichte. Dies ist als einzelner Peak in der Abbildung dargestellt. D.h. dass jeder Peak der Elektronendichte eines Sauerstoffatoms entspricht, welches von dem Ion

passiert wird. Aufgrund des flachen Winkels verlässt das Ion nach einer bestimmten (winkelabhängigen) Wegstrecke die  $\text{TiO}_2$ -Schicht und durchfliegt die SrO-Schicht aufeinander folgender Einheitszellen. In diesem Bereich ist die Elektronendichte verschwindend gering im Vergleich zur  $\text{TiO}_2$ -Schicht. Die Gitterkonstante von  $\text{SrTiO}_3$  liegt mit  $7,53 \cdot a_{\text{Bohr}} = 3,98 \text{ \AA}$  über dem Wert für den Stoßparameter  $p_0$  (siehe Gleichung 4.4). Demnach muss es auch in  $\text{SrTiO}_3$  Bereiche geben, die das Ion durchfliegt, ohne dass es zu einer Wechselwirkung mit den Elektronen und damit zum *electronic stopping* kommt.

$a > p_0$

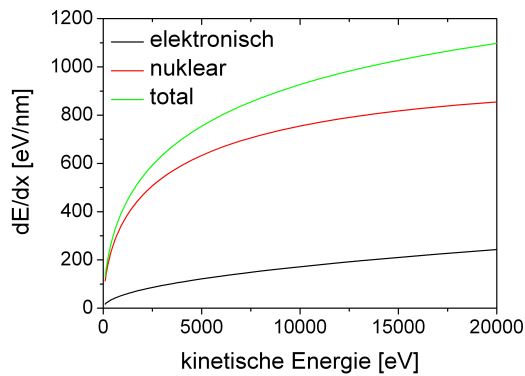
Der genaue Weg von der Anregung der Elektronen bis hin zur dauerhaften Ausbildung der Defekte auf den Oberflächen ist soweit unbekannt. Fest steht, dass die Energie der elektronischen Anregung auf das Kristallgitter übertragen werden muss, um Strukturänderungen zu bewirken. Hier möchte ich wieder auf die bereits erwähnten *Thermal Spike*- und *Coulomb-Explosion*-Modelle verweisen. Allerdings ist zu beachten, dass die radiale Symmetrie, wie sie üblicherweise für das *Thermal-Spike*-Modell [30] angenommen wird, hier nicht aufrecht erhalten werden kann. Für die diskontinuierlichen Ionen-spuren muss von einer elektronischen Anregung ausgegangen werden, welche zeit- und ortsabhängig ist.

Unter der Annahme, dass die Ionen-Festkörper-Wechselwirkung und damit die Erzeugung der beobachteten Oberflächenveränderungen derart von der Elektronendichte im Festkörper abhängt, kann man die Hügelspuren als eine Abbildung der Elektronendichte unter der Oberfläche verstehen.

Abbildung der Elektronendichte

## 4.2. Wechselwirkung hochgeladener Ionen mit Metalloberflächen

Da sich in Metallen die Ladungsträger relativ frei bewegen können, kann die Ladung des hochgeladenen Ions kompensiert werden, ohne dass es zu hohen Ladungsträgerkonzentrationen innerhalb des Festkörpers oder an der Oberfläche kommt. Durch die Mobilität der Ladungsträger kommt es auch zu einer Ausbreitung der elektronischen Anregung im Elektronensystem, so dass diese Anregung nicht derart lokalisiert bleibt wie in einem Isolator.



**Abbildung 4.13.:** SRIM-Simulation zur Berechnung des *electronic* und *nuclear stopping* für Argonionen auf Silber. In diesem Energiebereich spielt die elektronische Anregung eine untergeordnete Rolle, wird aber mit zunehmender Energie dominanter und übersteigt das *nuclear stopping* bei hohen Energien.

Wie bereits beschrieben, wurden zur Untersuchung der Wechselwirkung MIMs mit unterschiedlichen Ionen beschossen. Um die erzielten Messergebnisse beurteilen zu können, nehme ich zunächst eine Abschätzung vor, wieviel Energie des Ions in die Anregung der Festkörperelektronen fließt.

#### 4.2.1. Vorüberlegungen

Effizienz

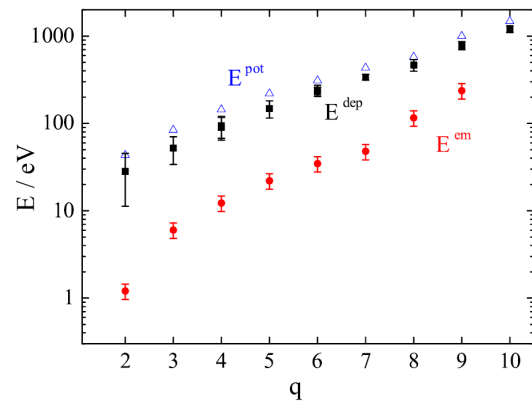
Vor den Experimenten lässt sich abschätzen, wie groß die elektronische Anregung durch den Ionenbeschuss sein wird. Dies kann ich dann damit vergleichen, welche Anregung gemessen wurde bzw. welche Effizienz die MIMs zur Messung elektronischer Anregungen bieten. Die elektronische Anregung beim Ionenbeschuss setzt sich, wie in Abschnitt 2.3 beschrieben, aus zwei Beiträgen zusammen. Zum einen findet eine direkte Anregung dadurch statt, dass die potenzielle Energie des Ions durch eine Kaskade von Augerübergängen vom Ion auf die Festkörperelektronen übertragen wird. Zum anderen wird die kinetische Energie entweder direkt über das *electronic stopping* oder indirekt durch *electron friction* und *electron promotion*, die dem *nuclear stopping* folgen, an die Elektronen übertragen.

Die potenzielle Energie wird nahezu komplett (bis auf Röntgenemission und phononische Anregungen) an das Elektronensystem abgegeben. Allerdings führt eine externe Emission dazu, dass ein Teil der potenziellen Energie mit den emittierten Elektronen ins Vakuum entweicht. Eine Abschätzung, wieviel der potenziellen Energie in den Festkörper übertragen wird, liefern kalorimetrische Messungen [17]. Danach verbleiben 80–90% der ursprünglichen potenziellen Energie letztendlich im Festkörper. Diese Energie muss aufgrund des Dissipationskanals

80–90%  
verbleiben im  
Festkörper

zwischenzeitlich als Anregung im Elektronensystem vorhanden gewesen sein und wird via Elektron-Phonon-Kopplung thermalisiert. Die kinetische Energie wird nur zu einem kleinen Teil an Elektronen direkt übertragen. SRIM-Simulationen (siehe Abbildung 4.13) sagen voraus, dass im Falle von Argonionen auf Silber für  $E_{\text{kin}} = 1$  bzw.  $E_{\text{kin}} = 10$  keV ungefähr 15 bzw. 23% der gesamten Bremskraft durch *Electronic Stopping* verursacht werden.

Nach all diesen Überlegungen lässt sich, aufbauend auf Gleichung 2.8, die



**Abbildung 4.14.:** Kalorimetrische Messung zur Deposition der potenziellen Energie (Argonionen auf Kupfer, aus [17]). Demnach werden von der ursprünglichen potenziellen Energie ( $E_{\text{pot}}$ ) 80–90 % im Festkörper deponiert ( $E_{\text{dep}}$ ) und nur ein geringer Teil emittiert ( $E_{\text{em}}$ ).

gesamte Energie  $E_{\text{Anregung}}$ , die für die elektronische Anregung zur Verfügung steht, abschätzen:  $E_{\text{Anregung}}$

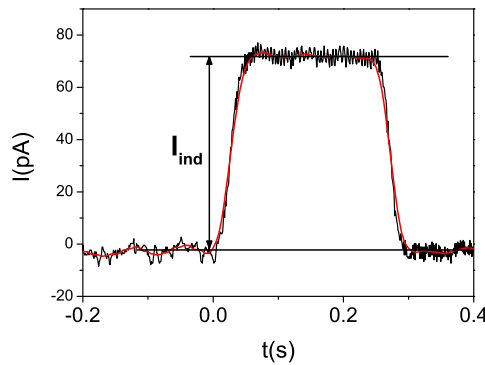
$$E_{\text{Anregung}} = \underbrace{\left( \frac{dE}{dx}|_e + 0,6 \cdot \frac{dE}{dx}|_n \right) \Delta x}_{E_{\text{kin}}} + \underbrace{0,8 \cdot E_{\text{pot}}}_{E_{\text{pot}}} \quad (4.7)$$

Dies kann allerdings nur eine Abschätzung des Maximums der Energie sein, die insgesamt an die Elektronen dissipiert wird. Da dies allerdings in einem Zeitraum zwischen annähernd 0 und 300 fs geschieht, wird die gesamte Energie nicht gleichzeitig zur Verfügung stehen. Über Elektron-Phonon-Kopplung wird ständig Energie von den Elektronen ans umgebende Atomgitter abgegeben, so dass die Energie aus den Augerübergängen schon an den Festkörper abgegeben wird, bevor die Energie aus den *Electron-Promotion*-Prozessen überhaupt das Elektronensystem erreicht.

0–300 fs

#### 4.2.2. Ergebnisse der MIM-Bestrahlungen

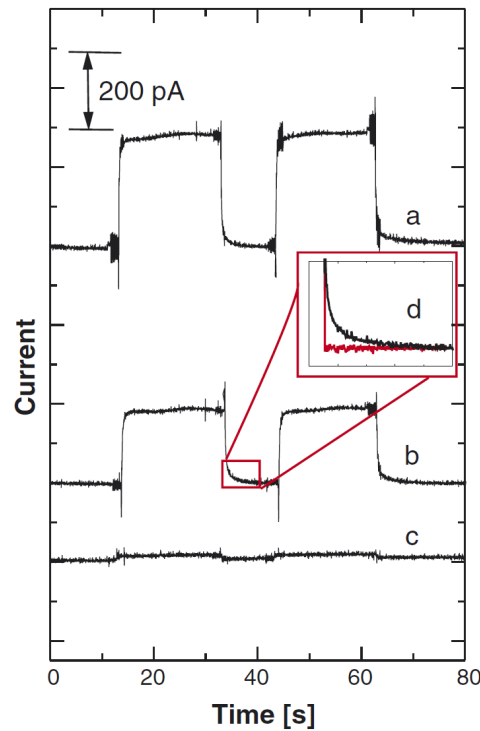
Als Nachweis der elektronischen Anregung dient in einem MIM der Strom, der während des Ionenbeschusses in der unteren Elektrode gemessen wird; der intern induzierte Strom  $I_{\text{ind}}$ . Aufgrund der gewählten Parameter für den Ionenbeschuss ist es den Ionen nicht möglich, die Isolatorbarriere zu überwinden, da die Eindringtiefe der Ionen zu gering ist. Insofern kann ein gemessener Strom nicht primär von den Ionen stammen. Zudem besitzt der



**Abbildung 4.15.:** Messkurve des Tunnelstroms in der unteren MIM-Elektrode, aufgenommen während einer Bestrahlung mit Argonionen. Dabei gibt  $I_{\text{ind}}$  den Nettostrom an, der in der unteren Elektrode gemessen wurde.

von der unteren Elektrode während des Beschusses abfließende Strom ein negatives Vorzeichen. Im Vergleich dazu hat der Strom einer mit Ionen beschossenen Elektrode (MIM oder *Faradaycup*) ein entgegengesetztes Vorzeichen. Die logische Schlussfolgerung daraus muss sein, dass die Ladung der auftreffenden bzw. die in die Elektrode gelangenden Teilchen ein den Ionen entgegengesetztes Vorzeichen haben müssen. Deshalb gehe ich davon aus, dass es sich mehrheitlich um Elektronen handelt.

Nachweis von  
Elektronen



**Abbildung 4.16.:** Interner Strom in einem Au-TaO<sub>x</sub>-Ta-MIM während der Absorption von Wasserstoff (a,b) als Vergleich zum ioneninduzierten Strom in Abbildung 4.15 (aus [110])

Ansprechverhalten des Verstärkers nicht weiter beachtet werden musste.

#### Ausbeute $\gamma$

Um eine Aussage über die Anregung zu erhalten, definiere ich eine Ausbeute  $\gamma$  derart, dass sie die effektive Anzahl der Ladungsträger pro auftreffendem Ion angibt, die über die Barriere gelangen:

$$\gamma_{\text{ion}} = \frac{I_{\text{int}}}{q \cdot I_{\text{prim}}} \quad (4.8)$$

Dabei stellt  $I_{\text{int}}$  den gemessenen Strom der Teilchen dar, die über die Barriere gelangen. Im Gegensatz zum üblichen Begriff der Elektronenemission muss ich an dieser Stelle unterscheiden zwischen externer Emission (das sind die Elektronen, die aus der Oberfläche in das Vakuum emittiert werden) und interner Emission (das sind die Ladungsträger, die über die Barriere gelangen und einen Beitrag zum gemessenen internen Strom  $I_{\text{int}}$  liefern). Ein wesentlicher Unterschied zwischen beiden ist, dass auch sog. Löcher einen Beitrag zur internen Emission liefern, wogegen bei der externen Emission nur Elektronen zu berücksichtigen sind, da keine Löcher ins Vakuum gelangen können. Bei der internen Emission kann immer nur ein Nettostrom gemessen werden, der beide Beiträge (den Elektronenstrom  $I_e$  und den Lö-

#### Beitrag der Löcher

Während der Bestrahlung konnte bei konstantem Primärstrom ein konstanter interner Strom (siehe  $I_{\text{ind}}$  in Abbildung 4.15) gemessen werden, der sich auch reproduzieren ließ. Dieser interne Strom hatte üblicherweise eine Stärke von 20 – 100 pA. Vergleichbar ist dieser Strom mit internen Strömen in MIM-Strukturen, welche in anderen Experimenten ermittelt wurden. So konnten durch Wasserstoffadsorption auf einem MIM Ströme von ca. 200 pA gemessen werden [110]. Sowohl während als auch vor und nach der Bestrahlung änderte sich das Rauschverhalten des Verstärkers (Abschnitt C.2.2) nicht. Lag das Signal-Rausch-Verhältnis unter 10:1 wurden die Messungen wiederholt, um das Rauschen mitteln zu können und so das Verhältnis zu verbessern. Die Bestrahlungsdauer lag zwischen 0,15 und 1,5 s, so dass das

cherstrom  $I_h$ ) einschließt, die zueinander komplementär sind, da beide ein entgegengesetztes Vorzeichen aufweisen:

$$I_{\text{int}} = |I_e| - |I_h| \quad (4.9)$$

Der wahre Ladungsträgerstrom wird demnach immer mindestens so groß wie der gemessene sein. In der Abbildung 4.15 ist solch ein gemessener interner Strom gezeigt. Dieser gemessene Strom beträgt ziemlich genau 75 pA. Daraus lässt sich mit der Kenntnis des primären Ionenstroms die Ausbeute  $\gamma$  bestimmen. Diese gibt an, wie viele Elektronen pro auftreffendem Ion die Barriere überwunden haben. Da bekannt ist, welche kinetische und potenzielle Energie das Ion in den Festkörper eingetragen hat, kann ich an dieser Stelle abschätzen, welcher Anteil dieser ursprünglichen Energie mit dem Elektron über die Barriere gelangt ist. Eine weitergehende Aussage ist alleine aus dieser Messung, auch bei genauerer Kenntnis des MIMs (insbesondere der Isolatorbarriere), nicht möglich. Eine Strommessung in der unteren Elektrode zählt die Elektronen (die Bestrahlungsdauer und damit die Zeit der Anregung sind bekannt), erlaubt aber keine Aussage, mit welcher Energie sie die Barriere überwunden haben.

Zahl der  
Ladungsträger

Aus diesem Grund wurden vergleichende Messungen unternommen, in denen sowohl die kinetische als auch die potenzielle Energie der Ionen variiert wurde. Wie in Abschnitt 2.3 beschrieben wird, sollten beide Energieänderungen einen Einfluss auf die elektronische Anregung und damit auf den internen Strom haben.

vergleichende  
Messungen

Ein Ergebnis der Untersuchungen der externen Elektronenemission ist, dass sich die Elektronenausbeute  $\gamma$  (siehe Gleichung 4.8) direkt proportional zu der potenziellen Energie  $E_{\text{pot}}$  des auftreffenden Ions verhält [171]. Dies gilt aber so nur für kleine kinetische Energien und Geschwindigkeiten ( $v \leq 0,4 \cdot 10^5 \text{ m/s} \equiv 334 \text{ eV}$  für  $^{40}\text{Ar}$ ). Für höhere Auftreffgeschwindigkeiten weicht die Elektronenemission nach unten hin von dieser Proportionalität ab. Definiert man einen Faktor  $k$ , für den  $\gamma = k \cdot E_{\text{pot}}$  gilt, so nimmt  $k$  stetig für steigende kinetische Energie  $E_{\text{kin}}$  ab.

$\gamma_{\text{ext}} \propto E_{\text{pot}}$

Im Gegensatz zur internen Emission werden bei der externen Emission viele Elektronen emittiert, bevor das Ion eingeschlagen ist. Diese Elektronen stammen aus Augerübergängen des *hollow atom* (AI) oder direkt aus dem Festkörper (AN). Ein Teil der vom *hollow atom* emittierten Elektronen wird in Richtung der Oberfläche emittiert und trifft mit einer diskreten Energie, entsprechend den möglichen Augerübergängen im jeweiligen *hollow atom*, auf die Oberfläche auf. Somit besteht, bis auf den Betrag der Austrittsarbeit, kein Unterschied darin, ob der Augerübergang oberhalb oder knapp unterhalb der Oberfläche stattgefunden hat. Mit zunehmender Tiefe im Festkörper verringert sich lediglich die Distanz zur M-I-Schichtgrenze, die die Anregung zurückzulegen hat.



Eine energieselektive Messung ist beim MIM im Gegensatz zur Messung im Vakuum nicht möglich. Jeder Ladungsträger, der die Barriere überwindet, trägt zum internen Strom bei. Mit welcher Energie er dabei die Barriere überwunden hat, lässt sich aus einer einzelnen Messung nicht schließen. Angenommen, es stellt sich eine Energieverteilung  $N(E^*)$  der Ladungsträger an der M-I-Schichtgrenze ein. Zudem

„scharfe“  
Barriere

$$E_e > \Phi_e^{\text{Ag}}$$

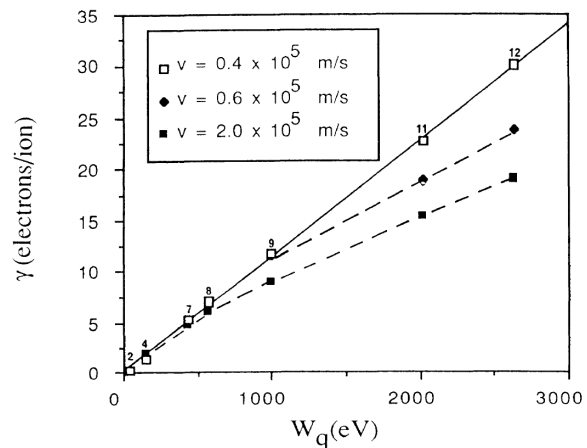
sei die Barriere derart „scharf“, dass Ladungsträger diese mit einer Wahrscheinlichkeit von 100 % überwinden, sobald ihre Energie über der Barrierenenergiehöhe liegt, aber sicher diese nicht überwinden für alle Energien darunter. Dann werden alle Ladungsträger aus dem Energiespektrum zum internen Strom beitragen, deren Energie oberhalb der Barrierenenergiehöhe liegt. Könnte man die Ladungsträger energieselektiv in der unteren Elektrode nachweisen, so würde man demnach dort eine Verteilung vorfinden, die ab einem bestimmten Energiewert (der der Barrierenenergiehöhe entspricht) nach unten begrenzt ist.

Die interne Emission, gemessen als Ausbeute (siehe Gleichung 4.8), sollte nach diesen Überlegungen mit der Anregungsenergie variieren. In Abbildung 4.18 ist aufgetragen, wie sich die Ausbeute des internen Stroms ändert, wenn man die Ladung und die Geschwindigkeit der auftreffenden Ionen variiert.

### Die interne Emission in Abhängigkeit der potenziellen Energie

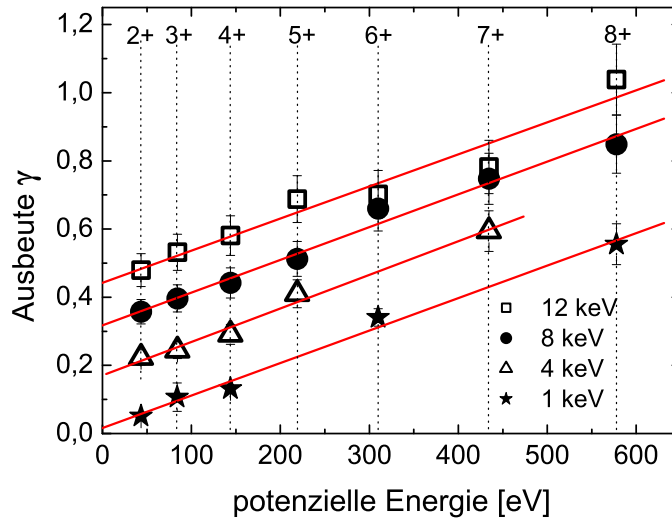
Zunächst möchte ich mich der Abhängigkeit zwischen der internen Emission und dem Ladungszustand  $q$  bzw. der potenziellen Energie  $E_{\text{pot}}$  widmen. Deutlich zu sehen ist, dass sich mit steigender potenzieller Energie auch die interne Emission steigert. Insgesamt werden in dem hier untersuchten Energiebereich Ausbeuten zwischen 0,03 und nahezu 1 erzielt. Dies bedeutet, dass pro aufgetroffenem Ion im Mittel zwischen 0,03 und 1 Elektron in der unteren Elektrode nachgewiesen werden konnten. Dabei handelt es sich allerdings um einen Nettostrom, der lediglich eine Aussage über das Verhältnis von Elektronen zu Löchern erlaubt. Wie viele Ladungsträger insgesamt

Nettostrom



**Abbildung 4.17.:** Messungen zur externen Elektronenemission in Abhängigkeit von  $E_{\text{pot}}$  für unterschiedliche Auftreffgeschwindigkeiten von Argonionen auf einer Wolframoberfläche (aus [171]).





**Abbildung 4.18.:** Ausbeute des internen Stroms (Anzahl der Ladungsträger pro aufgetroffenem Ion) in Abhängigkeit der potenziellen und kinetischen Energie (aus [123]). Für diese Messungen wurde ein Ag-AlO<sub>x</sub>-Al-MIM mit Ar<sup>q+</sup>-Ionen bestrahlt. Die senkrechten gestrichelten Linien deuten die entsprechenden Ladungszustände  $q$  an. Die schräg durch die Datenpunkte verlaufenden Linien stellen nur eine Orientierung dar und deuten an, dass eine lineare Abhängigkeit zwischen der potenziellen Energie und der internen Ausbeute bestehen könnte.

die Barriere überquert haben, lässt sich aus diesen Messungen nicht ohne Weiteres schlussfolgern.

Die Barriere ist für Elektronen und Löcher aber nicht gleich. Während die Elektronen eine Barrierenhöhe von  $\Phi_e \approx 3$  eV zu überwinden haben [116], müssen die Löcher im Valenzband eine Barriere „unterwinden“, die einer „Höhe“ von  $\Phi_h \approx 4$  eV entspricht [172]. Ein weiterer Aspekt, den es zu beachten gilt, ist die Beschränkung des Valenzbandes nach unten hin. Energetisch tief liegende Zustände sind fest gebunden und nicht mobil. Deshalb können nur Löcher zum Strom  $I_{\text{int}}$  beitragen, die eine Energie aufweisen, welche noch eine Bewegung im Valenzband und die Unterquerung der Barriere erlaubt. Für die Löcher steht demnach eine maximale Anregungsenergie zur Verfügung, welche der Breite des Valenzbandes entspricht (bei Silber sind dies z.B. 5,5 eV) [173]. Verglichen mit den Elektronen, für die die Barriere niedriger ist und die keine Beschränkung zu hohen Energien hin haben (und darüber hinaus eine höhere Beweglichkeit aufweisen), dürfte der Betrag des Löcherstroms  $I_h$  in Relation zum Elektronenstrom  $I_e$  zu vernachlässigen sein.

$I_h$  ist zu vernachlässigen

Es gibt ein weiteres Argument dafür, dass der Elektronenstrom den dominanten Anteil am internen Strom stellt. Da sich der Nettostrom ändert, muss sich, logisch betrachtet, entweder die Gesamtanzahl der Ladungsträger ändern, welche die Barriere überqueren, oder deren Verhältnis zueinander oder auch beides. Nimmt man aber dazu in Betracht, dass sich die externe Emission  $\gamma_{\text{ext}}$  linear mit der potenziellen Energie  $E_{\text{pot}}$  ändert (siehe Abb. 4.17), so findet man diese Abhängigkeit auch für die interne Emission. In Abbildung 4.18 erkennt man, dass der Nettostrom direkt proportional ist zur potenziellen Energie. Dies kann bedeuten, dass sich der Elektronen- und Löcherstrom so kompensieren, dass sich rein zufällig ein linearer Zusammenhang ergibt. Mit der Kenntnis, dass die externe Elektronenemission linear ansteigt und dies auch für die interne Emission angenommen werden kann, kann man schlussfolgern, dass der Löcherstrom zumindest einen konstanten Beitrag leistet, wenn nicht sogar gleich Null ist.

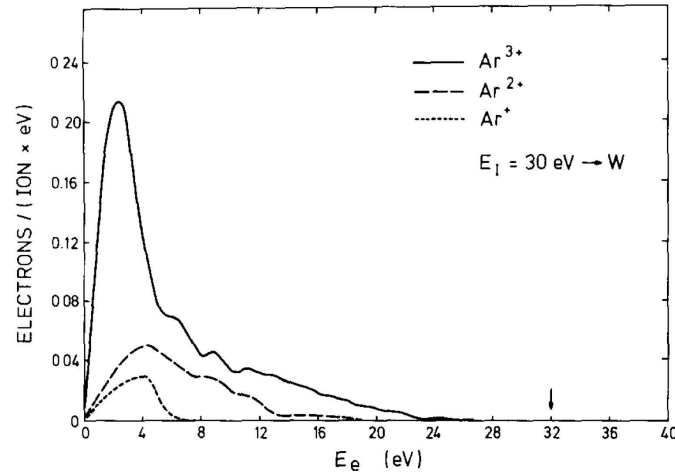
lineare  
Näherungen

Aus den linearen Näherungen in Abbildung 4.18 lässt sich eine Ausbeute  $\gamma_{\text{pot}} = \gamma_{\text{ion}}/E_{\text{pot}}$  bestimmen, welche das Verhältnis von eingebrachter Energie zu den nachgewiesenen Elektronen jenseits der Barriere angibt. Mit einem Fehler von unter 10% ergeben sich für die kinetischen Energien von 1, 4, 8 und 12 keV Ausbeuten  $\gamma_{\text{pot}}$  von jeweils  $9,5 \cdot 10^{-4}$ ,  $9,7 \cdot 10^{-4}$ ,  $9,6 \cdot 10^{-4}$  und  $9,4 \cdot 10^{-4}/(\text{Ion} \cdot \text{eV})$ . Anhand dieser Werte kann man sagen, dass die Ausbeute  $\gamma_{\text{pot}}$  unabhängig ist, sowohl von der kinetischen als auch von der potenziellen Energie. Zumindest in dem hier untersuchten Energiebereich wird die potenzielle Energie, die benötigt wird, um ein Elektron über die Barriere zu bringen, von anderen Faktoren bestimmt. Vorstellbar ist, dass dieser Wert abhängig ist vom verwendeten MIM. Auch dieses Verhalten (dass  $\gamma_{\text{pot}}$  unabhängig von der Energie ist) ist vergleichbar mit der externen Emission von Elektronen. Verglichen mit der externen Emission ist der mit den MIMs erreichte Wert für die interne Emission von annähernd  $1 \cdot 10^{-3}$  um ungefähr einen Faktor 10 geringer. Dies ist nachvollziehbar, da bei der externen Emission kein Transport der Anregung durch den Festkörper erfolgt. Dieser Transport hat somit einen größeren Einfluss auf die Ausbeute als die Differenz zwischen Barrierenhöhe und Austrittsarbeit. Für die interne Emission gilt demnach, dass eine potenzielle Energie von  $\approx 1$  keV benötigt wird, um im Mittel ein Elektron über die Barriere der von uns verwendeten MIMs zu bringen.

Transport

Die Abregung der Ionen erfolgt zu einem geringen Teil über, ansonsten unmittelbar unter der Oberfläche (siehe Abschnitt 3.4.3). Dies bedeutet, dass die elektronische Anregung annähernd die gesamte obere Metallschicht durchqueren muss, um zur Isolatorbarriere zu gelangen. Die elektronische Anregung erfolgt durch Emissionen von Auger-Elektronen mit Energien zwischen 10 und 200 eV, wobei die meisten Elektronen eine Energie zwischen 10 und 30 eV aufweisen. Dies kann ich zumindest aufgrund von Messungen der externen Emission von Elektronen nach dem Einschlag mehrfachgeladener

**Abbildung 4.19:**  
Ausbeute der externen Elektronenemission aus einer Wolframoberfläche in Abhängigkeit der Elektronenenergie unter Beschuss mit  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Ar}^{2+}$  und  $\text{Ar}^{3+}$ . Deutlich erkennbar ist, dass trotz Änderung des Ladungszustands, der größte Anteil der Elektronen niederenergetisch bleibt (aus [174]).



Ionen annehmen [174]. Bei einer mittleren freien Weglänge von 0,5–3 nm (siehe Abbildung 2.15) bedeutet dies, dass ein emittiertes Auger-Elektron mit einer zu vernachlässigenden Wahrscheinlichkeit die Isolatorbarriere erreicht. Vielmehr wird die Anregung durch zahlreiche inelastische Stöße der Elektronen untereinander transportiert. Dies führt, wie bereits erwähnt, zu einer Energieverteilung der Elektronen. Je weiter und später man vom Einschlagsort bzw. -zeitpunkt des Ions entfernt die Verteilung betrachtet, je mehr wird die Energie auf immer mehr immer langsamere Elektronen verteilt sein, bis sie schließlich in die Energieverteilung für einen Festkörper bei Raumtemperatur übergeht. Für den internen Strom über die Barriere bedeutet dies, dass es nach einem Einschlag zu einer Vermehrung der Elektronen kommt, die die nötige Energie aufweisen, um die Barriere zu überqueren. Mit zunehmender Zeit und Distanz vom Einschlagsort gibt es zwar mehr angeregte Elektronen, allerdings verbreitert sich auch die Energieverteilung der Elektronen und eine größere Zahl an Elektronen weist eine Energie auf, die nicht ausreicht, um die Barriere zu überwinden.

inelastische  
Stöße

Für die externe Emission von Elektronen abhängig von der potenziellen Energie des Ions gibt es eine theoretische Beschreibung von Kishinevsky, die folgende Ausbeute vorhersagt:

$$\gamma_{\text{ion}} = 0,2 \cdot \frac{0,8 \cdot E_{\text{pot}} - 2\Phi}{E_F} \quad (4.10)$$

Später wurde diese Gleichung von Baragiola [175] aufgrund experimenteller Ergebnisse für die Emission von metallischen Oberflächen ähnlich formuliert:

$$\gamma_{\text{ion}} = 0,032 \cdot (0,78 \cdot E_{\text{pot}} - 2\Phi) \quad (4.11)$$

Diese Gleichung zeigt ebenfalls einen linearen Zusammenhang zwischen der potenziellen Energie  $E_{\text{pot}}$  und der Ausbeute  $\gamma_{\text{ion}}$ . Allerdings setzt sie eine

### Schwellen- energie

Schwellenenergie voraus, die überwunden werden muss, damit überhaupt eine Emission stattfindet. Dies kann ich anhand meiner Experimente nicht überprüfen, da die Auftragung in Abbildung 4.18 nur bis zum Ladungszustand  $q = 2$  nach unten reicht. Zudem setzt sich die gemessene Ausbeute aus einem kinetischen und potenziellen Anteil zusammen. Der kinetische Anteil ist aber gering (siehe Abschnitt 4.2.2). Verglichen mit den gemessenen Daten für die interne Emission liefert Gleichung 4.11 Werte, die erheblich zu groß sind.

Aus der Tatsache, dass ein Elektron einen Mindestenergiebetrag aufweisen muss, um die Barriere zu überqueren, kann ich bestimmen, wieviel Energie mindestens für den internen Strom  $I_{\text{int}}$  erforderlich war. Daraus kann man ableiten, wie groß der Anteil der ursprünglichen potenziellen Energie des Ions  $E_{\text{pot}}$  war, der über die Barriere transportiert wurde:

$$\Gamma_{\text{int}} \geq \frac{\gamma_{\text{ion}} \Phi_e}{E_{\text{pot}}} \quad (4.12)$$

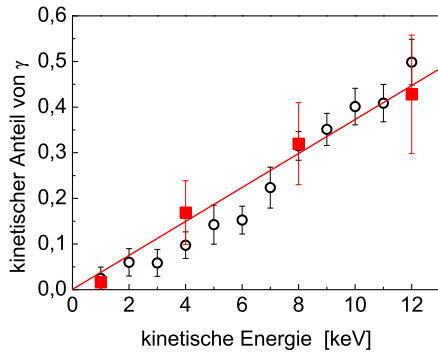
Für die hier ermittelten Werte ergibt sich damit ein  $\Gamma_{\text{int}}$  von ungefähr 0,3%. Auch hier kann der Vergleich zu der externen Elektronenemission gezogen werden [17]. Dort findet man, dass für  $q = 2$  mindestens ein Anteil von  $\approx 3\%$  und für  $q = 6$  ein Anteil von  $\approx 15\%$  der potenziellen Energie ins Vakuum emittiert werden. Verglichen mit dem Verhältnis der Ausbeuten für interne und externe Emission findet man also auch hier, dass die Energieausbeute für die interne Emission deutlich geringer (hier sogar noch geringer als der Faktor 10) ausfällt. Dies kann nur mit dem Transport der Anregung durch den Festkörper begründet werden.

### Die interne Emission abhängig von der kinetischen Energie

Wie kann man unterscheiden, welchen Beitrag die potenzielle und welchen die kinetische Energie des Ions zur internen Emission liefert? Angenommen, beide Energieformen liefern unabhängig voneinander Beiträge, die sich auch nicht gegenseitig beeinflussen. Dies wäre zwar denkbar [176], jedoch habe ich keinen Hinweis darauf, dass es in diesen Experimenten so ist und werde es auch vernachlässigen.

### $E_{\text{pot}} = 0 \text{ eV}$

Verlängert man in der Abbildung 4.18 die Linien jeweils bis zu  $E_{\text{pot}} = 0 \text{ eV}$ , so kann der Anteil der internen Emission gewonnen werden, der durch die kinetische Energie verursacht wurde. Ich nehme an, dass dies zulässig ist, da sich deutlich ein linearer Zusammenhang zwischen der Ausbeute und der potenziellen Energie zeigt. Eine Extrapolation der Linien hin zu  $E_{\text{pot}} = 0$  für neutrale Projektile liefert Werte, welche vergleichbar sind mit Werten, die bei Experimenten mit neutralen Projektilen gewonnen worden wären.

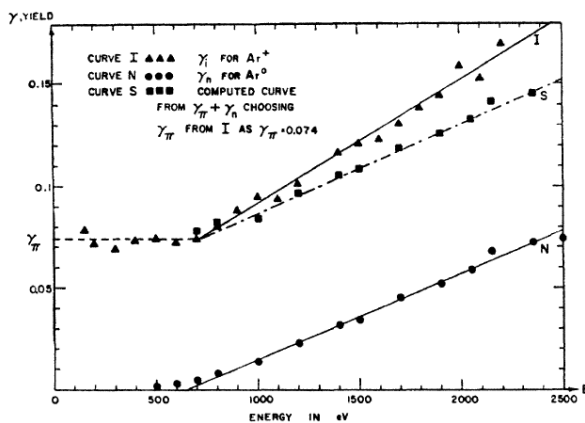


**Abbildung 4.20.:** Aufgetragen sind hier die extrapolierten Werte aus Abbildung 4.18 für  $E_{\text{pot}} = 0$  (Quadrate), was dem kinetischen Anteil von  $\gamma_{\text{ion}}$  entspricht. Im Vergleich dazu ist die Ausbeute der internen Anregung aufgetragen, wie sie direkt für neutrale Argon-Projektile (Ringe) gemessen wurde (Daten entnommen aus [177]).

Ein Vergleich mit Werten, die direkt mit neutralen Argon-Projektilen gemessen worden sind, bestätigt dies [177]. Diese Übereinstimmung bestätigt zudem, dass es auch physikalisch zulässig ist, die Anregung durch die kinetische und potenzielle Energie für sich getrennt zu betrachten, da sie sich gegenseitig nicht beeinflussen. Erklären lässt sich dies damit, dass beide Anregungen über unterschiedliche Dissipationskanäle erfolgen, die sich nicht gegenseitig beeinflussen.

Betrachtet man den zeitlichen Ablauf des Einschlags, erfolgt die elektronische Anregung durch die potenzielle Energie z.T. schon vor dem Einschlag. Dieser erfolgt also in einen Festkörper, dessen Elektronen bereits angeregt sind. Dies scheint auf die Dissipation der kinetischen Energie via *nuclear* und *electronic stopping* keinen Einfluss zu haben. In dem in dieser Arbeit untersuchten Bereich der kinetischen Energie dominiert das *nuclear stopping*, welches offensichtlich von der vorangegangenen elektronischen Anregung unbeeinflusst ist. Die elektronische Anregung via *electronic friction* und *electron promotion* erfolgt einige 100 fs bis Picosekunden nach der totalen Energiedissipation der potenziellen Energie [34]. Somit ist es verständlich, dass es keine Beeinflussung der beiden Anregungen untereinander gibt. Es bleibt allein zu klären, ob das *electronic stopping* durch die vorhergehende Anregung des Elektronensystems beeinflusst wird. Dazu gibt es bisher nur eine Arbeit, die mir bekannt ist [176].

keine  
Beeinflussung  
untereinander



**Abbildung 4.21.:** Ausbeute an Sekundärelektronen beim Beschuss einer Molybdänoberfläche mit Argonionen und neutralen Argonatomen (aus [178]). Die oberste Kurve zeigt die Messung für die Ionen, die unterste die für neutrale Atome. Im Vergleich zu Abbildung 4.18 verlaufen auch hier die Geraden nahezu parallel.

Wie in Abbildung 4.20 gezeigt ist, lässt sich auch zwischen der kinetischen Energie und der Ausbeute ein linearer Zusammenhang vermuten. Die Auswertung der gezogenen Geraden ergibt einen ermittelten Wert von  $0,37 \cdot 10^{-4}/(\text{Ion} \cdot \text{eV})$ . Verglichen mit den Werten der Anregung durch die potenzielle Energie zeigt sich, dass

dieser Wert mehr als eine Größenordnung geringer ausfällt. Dies bedeutet, dass die potenzielle Energie effektiver in das Elektronensystem dissipiert wird als die kinetische und dafür sorgt, dass angeregte Ladungsträger die Barriere überwinden können. Wie bereits erwähnt, dominiert in dem hier untersuchten Bereich der kinetischen Energie das *nuclear stopping*.

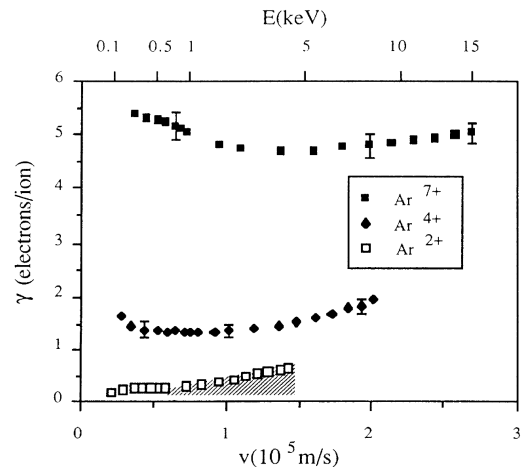
niederenergetische  
Elektronen

Die elektronische Anregung, die sich daraus ergibt, erfolgt nicht nur lange (bis zu einigen Picosekunden) nach dem Einschlag, sondern ein Großteil der Energie wird durch Anregung von Elektronen abgegeben, die aber, verglichen mit der Auger-Anregung, niederenergetisch ausfällt [77]. Diese Elektronen mit niedriger Energie können die Barriere von vornherein nicht überwinden und tragen deshalb nicht zur internen Emission bei, auch wenn die Anregung tiefer unter der Oberfläche stattfindet und die Distanz von der Anregung zur Barriere geringer ist.

Auch in diesem Fall zeigt sich, was die lineare Abhängigkeit betrifft, eine gute Übereinstimmung mit Messungen der externen Emission [178]. Dies zeigt sich nicht nur für die Elektronenemission unter Beschuss mit einfach geladenen Teilchen, sondern auch für neutrale Teilchen. In Abbildung 4.21 ist eine solche Messung gezeigt. Für die Argonionen beginnt der lineare Bereich bei ca.  $E_{\text{kin}} = 700$  eV und liegt damit unterhalb des hier untersuchten Energiebereichs.

Im Gegensatz zu diesen Erkenntnissen gibt es auch Messungen, die annähernd eine Unabhängigkeit der Ausbeute der externen Elektronenemission von der kinetischen Energie bzw. der Auftreffgeschwindigkeit zeigen oder gar einen Anstieg der Ausbeute mit abnehmender kinetischer Energie [58, 171]. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen mit Argonionen ( $E_{\text{kin}} \geq 1$  keV  $\cong 7 \cdot 10^4$  m/s,  $2 \leq q \leq 8$ ) scheint die lineare Abhängigkeit zumindest annähernd gegeben zu sein. Allerdings lassen Messungen der

externen Emission vermuten, dass diese Abhängigkeit ein Spezialfall ist. Aus den Abbildungen 4.22 und 5.1 wird ersichtlich, dass diese Form der Abhängigkeit hin zu höheren Ladungszuständen und geringeren, aber auch höheren kinetischen Energien nicht mehr gegeben ist.



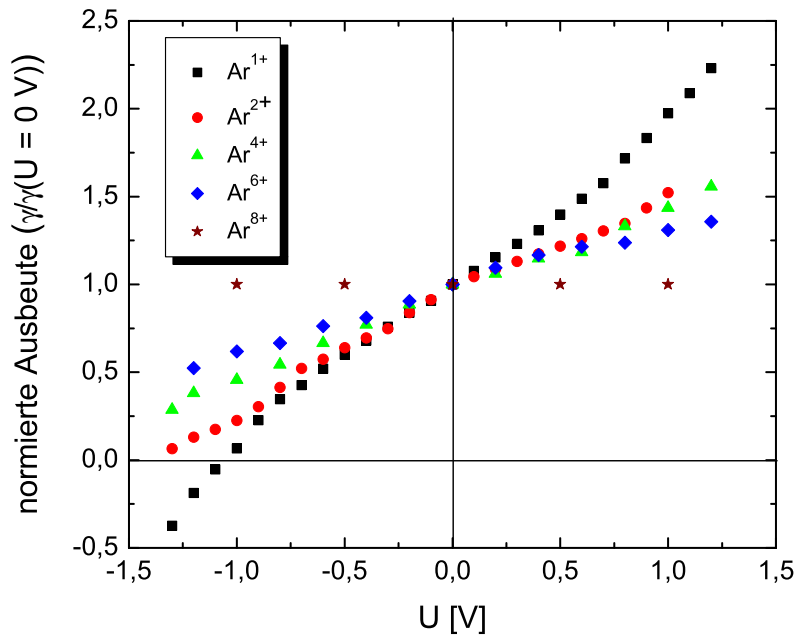
**Abbildung 4.22.:** Gemessene Elektronenausbeuten in Abhängigkeit der Auftreffgeschwindigkeit für Argonionen unterschiedlicher Ladungszustände auf eine Wolframoberfläche (aus [58])

### Energiedispersive Messungen mit MIMs

Durch Anlegen einer Spannung  $U_{\text{bias}}$  zwischen den beiden Metallschichten kann die Barriere derart beeinflusst werden (siehe Gleichung 3.1), dass die erforderliche Energie zum Überwinden der Barriere signifikant verändert wird. Ebenfalls ändert sich die Wahrscheinlichkeit, dass Ladungsträger die Barriere durchtunneln können. Da  $E_{\text{gap}}$  alleine vom Material des Isolators abhängt und damit unabhängig von der angelegten Spannung ist, sollte sich das Verhältnis von Elektronen zu Löchern, die die Barriere überwinden, verschieben. Eine Verschiebung der Barriere nach oben erleichtert den Löchern die Überwindung der Barriere, wogegen sie gleichzeitig für Elektronen erschwert wird. Wird die Barriere in die andere Richtung „verschoben“, stellt sich die entgegengesetzte Situation ein.

$U_{\text{bias}}$

veränderte  
Barriere



**Abbildung 4.23.:** Abhängigkeit der Ausbeute  $\gamma$  von der angelegten Spannung  $U_{\text{bias}}$  zwischen den beiden Metallschichten (aus [81]). Die hier gezeigten Ausbeuten wurden auf den Wert für  $U_{\text{bias}} = 0 \text{ V}$  normiert, da nur die Änderung relativ zu diesem Wert betrachtet werden soll. Deutlich erkennbar ist, dass der Einfluss der Tunnelspannung für die Ausbeute der internen Emission, hervorgerufen durch höhere Ladungszustände, abnimmt. Alle Werte wurden für die kinetische Energie von  $E_{\text{kin}} = 1 \text{ keV}$  gemessen.

Die Ergebnisse der Bestrahlung unter angelegter Spannung  $U_{\text{bias}}$  zwischen den beiden Metallschichten sind in Abbildung 4.23 gezeigt. Hier ist die Ausbeute des internen Stroms als Vielfaches des internen Stroms jeweils bei  $U_{\text{bias}} = 0$  V gezeigt. Alle hier untersuchten Bestrahlungen wurden bei  $E_{\text{kin}} = 1$  keV durchgeführt. Ich möchte insbesondere auf zwei Dinge aufmerksam machen:

Vorzeichenumkehr

1. Für  $q = 1$  lässt sich eine starke Abhängigkeit des internen Stroms von der angelegten Spannung erkennen. Insbesondere mit zunehmendem Spannungsbetrag  $|U_{\text{bias}}|$  nimmt der Einfluss der Spannung stärker zu und zeigt ein eindeutig nicht lineares Verhalten. Insbesondere beim Anlegen einer negativen Spannungen ist bemerkenswert, dass bei  $U_{\text{bias}} = -1,05$  V eine Vorzeichenumkehr eintritt. Dies muss damit erklärt werden, dass der Nettostrom seine Richtung geändert hat. Dies kommt dadurch zustande, dass ab dieser Spannung und hin zu geringeren Werten mehr Löcher als Elektronen die Barriere überwinden. Diese Beobachtung konnte so erwartet werden. Auch experimentell konnte dieses Verhalten bereits für interne Ströme beobachtet werden, die durch Bestrahlung mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen und durch Absorption von Licht verursacht wurden [116]. Allen Experimenten gemein ist, dass eine elektronische Anregung erfolgt. Somit konnte hier gezeigt werden, dass durch den Beschuss einer Metalloberfläche mit HCl eine, wenn auch ungleich stärkere elektronische Anregung erzeugt wird, die ihre Analogie in Anregungen auf andere Art und Weise findet. Wenn umgekehrt in einer Distanz von wenigen Nanometern vom Anregungsort entfernt nicht mehr unterschieden werden kann, wie die Anregung erfolgt ist, so ist dies ein weiteres Indiz dafür, dass die Energieverteilung in allen Anregungen derselben Statistik unterliegt und dass der Funktionswert dieser Statistik, wie in Abschnitt 2.4 beschrieben, von der Elektronentemperatur abhängt.

Eventuell hätte sich auch für höhere Ladungszustände eine Vorzeichenumkehr des Nettostroms beobachten lassen. Allerdings waren durch die maximal anlegbare Biasspannung experimentelle Grenzen gesetzt. Eine zu hohe Biasspannung führt unweigerlich zum Durchschlag der Isolatorschicht und damit zur Zerstörung des MIMs.

Einfluss nimmt ab

2. Für steigende Ladungszustände  $q$  nimmt der Einfluss der Biasspannung auf die Änderung der Ausbeute immer mehr ab, bis bei  $q = 8$  nahezu kein Einfluss mehr nachweisbar ist. Da es sich vornehmlich um einen Elektronenstrom über die Barriere handelt, bedeutet dies, dass bei der internen Emission, die nach dem Einschlag eines Argonions mit  $q = 8$ , was  $E_{\text{pot}} = 578$  eV entspricht, und  $E_{\text{kin}} = 1$  keV der größte Teil der Elektronen auch nach dem Transport der Anregung vom Einschlagsort bis zur Barriere soviel Energie besitzt, dass die Barriere auch unter Verspannung überwunden wird. Ab diesem



Ladungszustand ist für diesen MIM keine energiedispersive Messung mehr möglich. Es kann lediglich ausgesagt werden, dass die Energie nahezu aller Elektronen in der Energieverteilung über der verspannten Barriere liegt. Wenn die Barriere für Elektronen höher wird, wird sie zwangsläufig auch für Löcher höher und so einfacher zu „überwinden“. Da sich aber keine Änderung des Nettostroms zeigt, gehe ich davon aus, dass nach dem Einschlag von  $\text{Ar}^{8+}$ -Ionen keine Löcher im Valenzband angeregt werden, welche sich in dem Energiebereich zwischen Unterkante des unverspannten Valenzbandes und Unterkante des verspannten Valenzbandes befinden. Wie bereits weiter oben erwähnt, ist der Anteil des Löcherstroms an der internen Emission (siehe Abschnitt 4.2.2) deutlich geringer als der Elektronenstrom.

keine Löcher

Für niedrigere Ladungszustände zeigt sich ein Einfluss der angelegten Biasspannung. Demnach muss noch ein Anteil der Elektronen eine Energie unterhalb der verspannten Barrierenhöhe besitzen. Je weniger potenzielle Energie durch das Ion in den Festkörper eingebracht wurde, desto größer ist der Anteil der Elektronen an der Schichtgrenze, die nicht die erforderliche Energie aufweisen, um die Barriere zu überwinden. Lässt sich bestimmen, wie groß dieser Anteil ist, und daraus auf die statistische Energieverteilung und damit auf die Elektronentemperatur schließen?

#### 4.2.3. Abschätzung einer Elektronentemperatur nach HCI-Einschlag

Wie bereits erwähnt, kann ich davon ausgehen, dass die Anregung teilweise vor, größtenteils aber unmittelbar unter der Oberfläche sofort nach dem Einschlag erfolgt. Abhängig vom Ladungszustand des Ions (hier  $q = 2-8$ ) werden durch Augerübergänge Elektronen vom HCI emittiert, die Energien haben zwischen 10 und 200 eV. Der größte Anteil der Elektronen ist dabei allerdings relativ niederenergetisch mit Energien zwischen 10 und 30 eV [17, 179].

 $E_e =$   
10–30 eV

Aufgrund der geringen Ausdehnung des Ions und der schnellen Abregung an bzw. unter der Oberfläche ist davon auszugehen, dass sämtliche potenzielle Energie in einem kleinen Volumen  $\Delta V$  deponiert wird. Demnach werden dort die Elektronen angeregt, und erst nach dem Einschlag erfolgt ein Transport der Anregung aus diesem Volumen  $\Delta V$  hinaus. Wie groß dieses Volumen ist, vermag ich nicht genau zu sagen. Auch in der Literatur gibt es, meines Wissens nach, keine fundierten Hinweise. Als Maximum nehme ich deshalb das Volumen eines Defekts, welcher durch den Einschlag eines HCIs auf einem Isolator entstanden ist (siehe Abschnitt 4.1.1), an. Dieses Volumen ist also eine Halbkugel im Festkörper mit einem Radius von 20–30 nm. Das wahre Volumen der primären Anregung durch die potenzielle Energie des Ions

113 Yoctoliter

dürfte tatsächlich kleiner ausfallen. Der Durchmesser des Ions ist deutlich kleiner als der Defektdurchmesser und die Eindringtiefe der Anregung liegt, bei einer angenommenen Abregungsdauer von  $< 21$  fs [66] und  $E_{\text{kin}} = 1$  keV für Argon, bei ca. 1,5 nm. Deshalb schätze ich das Volumen der primären elektronischen Anregung mit einem halben Kugelvolumen im Festkörper ab, dessen Radius zwischen etwa einem Nanometer und 30 nm sein dürfte. Für 1,5 nm ergibt sich ein Volumen von ca.  $14,14 \cdot 10^{-27} \text{ m}^3$ , für einen Radius von 30 nm ergibt sich ein Volumen von ca.  $113 \cdot 10^{-24} \text{ m}^3$  (= 113 Yoctoliter). Dabei und im Folgenden gehe ich davon aus, dass das Volumen der primären Anregung in einem Metall nahezu konstant ist, unabhängig von der potenziellen Energie des Ions. Ein höherer Ladungszustand des auftreffenden Ions hat zwar auch eine erhöhte Anzahl an emittierten Augerelektronen mit einer Energie von ca. 10–30 eV zur Folge, allerdings werden diese am selben Ort und somit im selben Volumen emittiert.

Bestimmung  
von  $T_e$  kritisch

Eine Bestimmung der Elektronentemperatur kann erfolgen, indem man die Energieverteilung nach einem Ioneneinschlag emittierter Elektronen betrachtet. Der exponentielle Abfall der Verteilung lässt sich gemäß der Relation 2.30 abschätzen und daraus der Wert für  $T_e$  bestimmen. Dies ist für die Verteilung aus Abbildung 2.13 in Abbildung 2.14 gemacht worden. Die eingezeichnete Gerade deutet an, dass für diese Auftragung die Elektronentemperatur linear mit der potenziellen Energie zunimmt mit 223 K/eV. Für  $E_{\text{pot}} = 0$  ergibt sich durch Extrapolation ein Wert von ca. 27000 K. Diese Aufheizung des Elektronensystems müsste alleine auf die kinetische Energie des Ions zurückgeführt werden. Ein Vergleich mit den Berechnungen von Šroubek et al. [79] zeigt, dass sich die experimentellen Werte mit den berechneten Werten lediglich um einen Faktor  $< 2$  unterscheiden. Dies erscheint zunächst eine große Abweichung zu sein, allerdings bitte ich zu bedenken, dass es sich um unterschiedliche Ionen in Theorie (Na) und Experiment (Ar) handelt und dass eine erhebliche Unsicherheit beim Ablesen der Temperatur aus den Daten von Kost et al. darin besteht, die Steigung des ausgewerteten Bereichs in den Spektren genau zu bestimmen.

Die hier ermittelten Werte muten zunächst recht hoch an. Allerdings ist zu bedenken, dass es sich bei der Elektronentemperatur  $T_e$  hier um einen Parameter zur Beschreibung der Energieverteilung handelt und nicht um eine thermodynamische Zustandsgröße. Dennoch ist die Emission nach einem Ioneneinschlag vergleichbar mit der thermischen Emission von Elektronen, bei der Elektronen aus einem Metall ins Vakuum mit Energien von einigen Tausend Kelvin emittiert werden [180]. Ich gehe davon aus, dass die Energieverteilung der Elektronen im Metall vor und auch nach dem Ioneneinschlag durch die Fermi-Dirac-Statistik beschrieben werden kann (Gleichung 2.28). Bis zu einer Elektronentemperatur von ca. 20000 K kann das chemische Potenzial  $\mu$  aus Gleichung 2.28 in einer linearen Abhängigkeit von der Elek-

tronentemperatur angegeben werden mit [173]:

$$\mu = E_F \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{T_e}{T_F} \right)^2 \right] \quad (4.13)$$

Die Lösung für das chemische Potenzial bei Elektronentemperaturen über 20000 K muss numerisch ermittelt werden, wie es von Domocos Kovacs getan wurde [81]. Zwischen 0 K und der Fermitemperatur  $T_F$  (64000 K für Silber) lässt sich eine annähernd quadratische Abhängigkeit zwischen  $\mu$  und  $T_e$  erkennen. Oberhalb von  $T_F$  nähert sich das Verhalten immer mehr der Maxwell-Boltzmann-Verteilung (MB) für ein nicht entartetes Elektronengas an und muss numerisch bestimmt werden:

Maxwell-  
Boltzmann-  
Verteilung

$$\mu(T_e) \approx k_B T_e \cdot \ln\left(\frac{1}{2} n_e \lambda_T^3\right) \quad (4.14)$$

mit der thermischen Wellenlänge  $\lambda_T = h/\sqrt{2\pi m k_B T_e}$  und der Elektronendichte  $n_e$ , bei der vorausgesetzt wird, dass die Anzahl der Elektronen im Volumen  $\Delta V$  erhalten bleibt.

Dadurch, dass die potenzielle Energie des Ions direkt ins Elektronensystem dissipiert wird, erhöht sich die innere Energie  $u$  des Fermigas um:

innere Energie

$$\frac{E_{\text{pot}}}{\Delta V} = \Delta u(T_e) = u(T_{e,2}) - u(T_{e,1}) \quad (4.15)$$

Die innere Energie ist gegeben durch:

$$u = \int \frac{1}{4\pi^3} E(\mathbf{k}) f[E(\mathbf{k})] d\mathbf{k} \quad (4.16)$$

mit der Fermi-Dirac-Funktion  $f[E(\mathbf{k})]$  und  $d\mathbf{k} = dk_x dk_y dk_z$ . Auch für die innere Energie gilt, dass sich die nach der Fermi-Dirac-Verteilung (FD) bestimmten Werte mit steigender Elektronentemperatur den nach der Maxwell-Boltzmann-Verteilung bestimmten Werten annähern. Dabei wurde für beide eine Elektronendichte in Silber von  $n_e = 5,86 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$  angenommen [173]. Ab einer Elektronentemperatur von ca. 40000 K können beide Funktionen als linear angesehen werden, wobei die FD-Verteilung ca. 5% kleinere Werte liefert mit einer Geradensteigung von  $7,25 \cdot 10^{24} \text{ eV/m}^3 \cdot \text{K}$ . Als Ergebnis davon ergibt sich, dass die spezifische Wärmekapazität des Elektronengases (pro Volumeneinheit)  $c_v = du/dT_e$  ab 40 000 K für die FD-Verteilung nahezu konstant (maximale Abweichung  $< 15\%$ ) ist, wie es bei der MB-Verteilung der Fall ist.

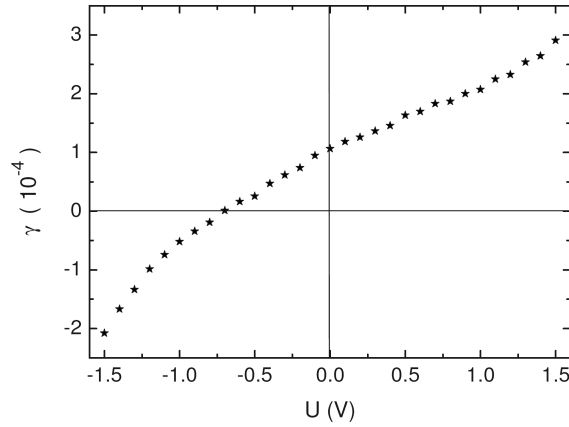
Eine annähernd konstante spezifische Wärmekapazität  $c_v$  bedeutet, dass auch  $dT_e/dE_{\text{pot}}$  nahezu konstant sein muss. Genau dies wird durch die Er-

gebnisse, welche in Abbildung 2.14 gezeigt sind, bestätigt. Aus der Relation

$$\frac{dE_{\text{pot}}}{\Delta V} = c_v(T_e)dT_e \quad (4.17)$$

$\Delta V$  konstant

und der Erkenntnis, dass  $c_v(T_e)$  und  $dT_e/dE_{\text{pot}}$  konstant sind, muss auch  $\Delta V$  konstant bleiben. Setzt man die entsprechenden Werte für  $dT_e/dE_{\text{pot}}$  (223 K/eV, aus Abbildung 2.14) und  $c_v$  (für Kupfer  $10^{25}$  eV/m<sup>3</sup>·K) ein, so erhält man ein Volumen  $\Delta V$  von ca. 448 Å<sup>3</sup> (eine angenommene Halbkugel mit einem Radius von  $r \approx 6$  Å) und eine Anzahl an angeregten Elektronen von  $N = n_e \cdot \Delta V \approx 38$ . Die Ausdehnung dieses Volumens widerspricht allerdings der zeitlichen Abregungsdauer und der damit verbundenen Eindringtiefe des noch nicht vollständig abgeregten Ions. Bei einer kinetischen Energie von 720 eV und einer Eindringtiefe von 6 Å erhält man bei Argonionen eine Abregungsdauer von  $\approx 10$  fs. Dies deckt sich mit den Ergebnissen von Hattass et al. [118].



**Abbildung 4.24.:** Abhängigkeit der Ausbeute von der Biasspannung an intern emittierten Elektronen in einer Ag-AlO<sub>x</sub>-Al-Verbindung durch optische Anregung ( $h\nu = 4,67$  eV, aus [116]). Als Vergleich dazu bitte Abbildung 4.23 beachten, insbesondere die Werte für Ar<sup>1+</sup>!

Um einen Vergleich zwischen einer Elektronentemperatur und der gemessenen internen Elektronenemission (siehe Abbildung 4.23) herstellen zu können, muss die Abhängigkeit zwischen der Elektronentemperatur (und damit der Energie der jeweiligen Elektronen) und dem internen Strom bestimmt werden. Die Messung des internen Stroms in einer Ag-AlO<sub>x</sub>-Al-Verbindung wurde bereits erfolgreich zur Untersuchung von elektronischen Anregungen angewendet, welche durch einfach geladene Ionen [113, 114], Neutralteilchen [177] oder Photonen [116] erzeugt worden waren. Ein Vergleich (siehe dazu die Abbildungen 4.23 und 4.24) zeigt, dass trotz der unterschiedlichen Art der Anregung die Abhängigkeit der Ausbeute von der angelegten Biasspannung Ähnlichkeiten aufweist. Insbesondere die Form der aufgezeichneten Kurven und die Tatsache, dass eine Umkehr der Stromrichtung und damit ein Übergang von der mehrheitlichen Elektronen- zur Löcherleitung, zeigen sich sowohl bei Ionenbeschuss als auch bei Anregung durch Licht.

Eine Berechnung des internen Stroms in Abhängigkeit der Elektronentemperatur wurde ebenfalls von Domocos Kovacs durchgeführt [81]. Ich fasse

hier nur die Ergebnisse der Berechnungen zusammen, um einen Vergleich zu den gemessenen Ausbeuten der internen Emission ziehen und daraus auf eine Elektronentemperatur schließen zu können.

Für die Elektronen ergibt sich eine interne Emissionsstromdichte von

$$j_e = \frac{em}{2\pi^2\hbar^3} (k_B T_e)^2 e^{-\Phi_e/k_B T_e} \quad (4.18)$$

für relativ niedrige Temperaturen ( $k_B T_e \ll \Phi_e$ , auch bekannt als *Richardson-Dushman-Formel* [181, 182]) und von

Richardson-  
Dushman

$$j_e \approx \frac{em}{2\pi^2\hbar^3} (k_B T_e)^2 e^{\mu(T_e)/k_B T_e} \propto \sqrt{T_e} \quad (4.19)$$

für relativ hohe Temperaturen ( $T_e \gg T_F$ ).

Für die Löcher ergibt sich analog dazu eine Stromdichte von

$$j_h = -\frac{em}{2\pi^2\hbar^3} (k_B T_e)^2 e^{-\Phi_h/k_B T_e} [1 - (\eta + 1)e^{-\eta}] \quad (4.20)$$

für relativ niedrige Temperaturen ( $T_e \ll T_F$ ) mit  $\eta = E_0/k_B T_e$  und von

$$j_h \approx -\frac{em}{2\pi^2\hbar^3} E_0^2 e^{-\beta\mu} \propto T_e^{\frac{3}{2}} \quad (4.21)$$

für relativ hohe Temperaturen ( $T_e \gg T_F$ ). Der Unterschied zur Löcherleitung besteht darin, dass die Breite des Valenzbandes nicht unendlich ist und dass deshalb die Löcher keine beliebigen Energiewerte annehmen können, im Gegensatz zu den Elektronen, deren Energie nicht nach oben beschränkt ist. Dies wird durch den Faktor  $[1 - (\eta + 1)e^{-\eta}]$  beschrieben.

Aus den obigen Gleichungen ergibt sich als Konsequenz, dass die Elektronen zu nahezu 100% zum internen Strom (Gleichung 4.9) beitragen und dass der Beitrag der Löcher zu vernachlässigen ist (bei  $U_{\text{bias}} = 0$  V). Die berechnete totale Stromdichte (oder auch Nettostromdichte in Anlehnung an Gleichung 4.9) weist eine nahezu lineare Abhängigkeit zwischen  $j$  und  $T_e$  für  $T_e \geq 2,5 \cdot 10^4$  K auf.

Beitrag der  
Löcher zu ver-  
nachlässigen

Wie lassen sich die errechneten Stromdichten mit den gemessenen Ausbeuten vergleichen? Dazu wird aus der Stromdichte eine Ausbeute der internen Emission abgeleitet:

$$\gamma = \frac{j_{e+h} \cdot \delta A \cdot \delta t}{e} \quad (4.22)$$

Eine Abhängigkeit der Ausbeute von  $E_{\text{pot}}$ , wie sie in Abbildung 4.18 aufgetragen ist, ergibt sich aus der Überlegung, dass sich folgende Proportionalitäten

aus den bisherigen Überlegungen ableiten lassen:

$$\gamma \propto j_{e+h} \propto T_e \propto E_{\text{pot}} \quad (4.23)$$

Die Abhängigkeit der Ausbeute von der potenziellen Energie ergibt sich durch Differenzierung von Gleichung 4.22 nach  $E_{\text{pot}}$ :

$$\frac{\delta\gamma}{\delta E_{\text{pot}}} = \frac{1}{e} \cdot \delta A \cdot \delta t \cdot \frac{\delta j_{e+h}}{\delta T_e} \frac{\delta T_e}{\delta E_{\text{pot}}} \quad (4.24)$$

Der gesuchte Wert von  $\Delta T_e / \Delta E_{\text{pot}}$  (es handelt sich hier um lineare Zusammenhänge) ergibt sich aus der obigen Gleichung und folgenden Werten:

$\delta A$ : Die für die Stromdichte relevante Fläche, durch welche die Emission erfolgt, wurde von D. Kovacs mit  $\delta A \approx (\delta V)^{2/3}$  abgeschätzt.

$\delta t$ : Die Zeitdauer  $\delta t$  kann in erster Näherung als Abregungsdauer des Ions von 10 fs angenommen werden.

$\frac{\delta j}{\delta T_e}$ : Dieser Wert lässt sich aus den Relationen 4.19 und 4.21 abschätzen.

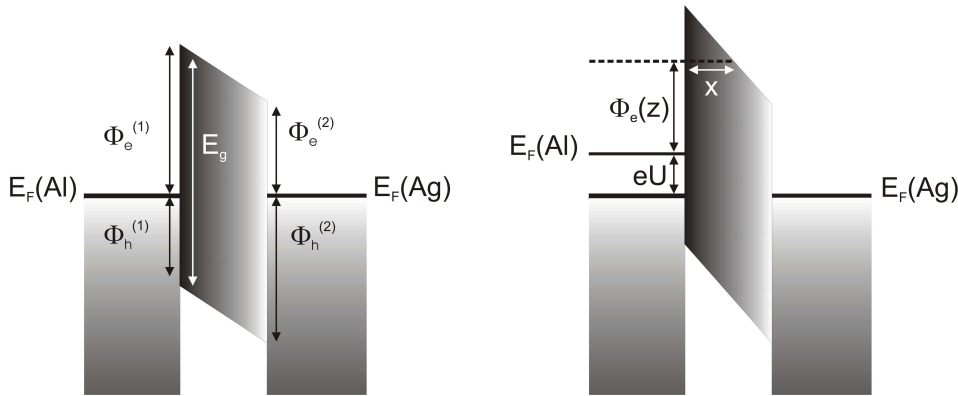
$\frac{\delta\gamma}{\delta E_{\text{pot}}}$ : Dieser Wert wird aus der Steigung einer der vier Geraden in der Abbildung 4.18 bestimmt.

Setzt man all diese Werte ein, so ergibt sich ein Ergebnis für  $\Delta T_e / \Delta E_{\text{pot}}$  von ca. 120 K/eV. Im Vergleich zu dem Wert von  $\Delta T_e / \Delta E_{\text{pot}}$  aus Abbildung 2.14 (ca. 225 K/eV) ergibt sich ein Unterschied um einen Faktor von  $< 2$ . Diese Abweichung werde ich später diskutieren.

Für höher geladene Ionen ( $q > 8$ ) wurde beobachtet, dass die linearen Zusammenhänge, wie sie hier angenommen wurden, nicht mehr gelten [58,171,183]. Als Erklärung dafür kann angenommen werden, dass Augerübergänge mit höheren Elektronenenergien (200 eV) auftreten, deren Grund ein unbesetzter Zustand vor Erreichen der Oberfläche in der  $L$ -Schale ist [184–186].

Mit den gewonnenen Erkenntnissen über die von der Elektronentemperatur abhängige Stromdichte und den Kenntnissen über die Barriere kann eine Aussage getroffen werden, welche Elektronentemperaturen benötigt werden, um die in Abbildung 4.23 gezeigte spannungsabhängige Ausbeute des internen Stroms zu erklären. Durch Anlegen der Biasspannung verändert sich die Barriere sowohl für die Elektronen als auch für die Löcher. Dabei wird die Barriere als asymmetrisches Trapez angenommen unter Berücksichtigung des Bildladungspotenzials  $V_i(x)$  an den Grenzflächen, wie es in Abschnitt 3.4.3 (siehe Gleichung 3.7) beschrieben wird. Dabei wird die Barriere „fest“ angenommen, d.h. alle Tunnelprozesse unterhalb des Barrierenmaximums werden vernachlässigt, sodass nur Elektronen in die untere Metallelektrode gelangen, deren Energie mindestens der der Barrierenhöhe entspricht.

keine Tunnel-  
prozesse



**Abbildung 4.25.:** Energieschema eines MIMs. Gezeigt sind die Fälle für  $U_{\text{bias}} = 0$  V (links) und  $U_{\text{bias}} \neq 0$  (rechts). Zu beachten sind die Barrierenhöhen  $\Phi_e$  und  $\Phi_h$ , welche sich bei angelegter Spannung ändern. Dabei ist  $\Phi_e$  auch von  $x$  (Abstand der Barriere von der oberen M-I-Schichtgrenze) abhängig (siehe Abbildung 3.10), da die reale Barriere nicht so trapezförmig angenommen werden kann wie hier gezeigt.

Die Barrieren für Elektronen und Löcher stellen sich in Abhängigkeit der Biasspannung  $U$  wie folgt dar:

$$\Phi_e(U, x) = \Phi_e^{(1)} - (\Phi_e^{(1)} - \Phi_e^{(2)} + eU) \frac{x}{d} + V_i(x) \quad (4.25)$$

$$\Phi_h(U, x) = \Phi_h^{(1)} - (\Phi_h^{(1)} - \Phi_h^{(2)} - eU) \frac{x}{d} + V_i(x) \quad (4.26)$$

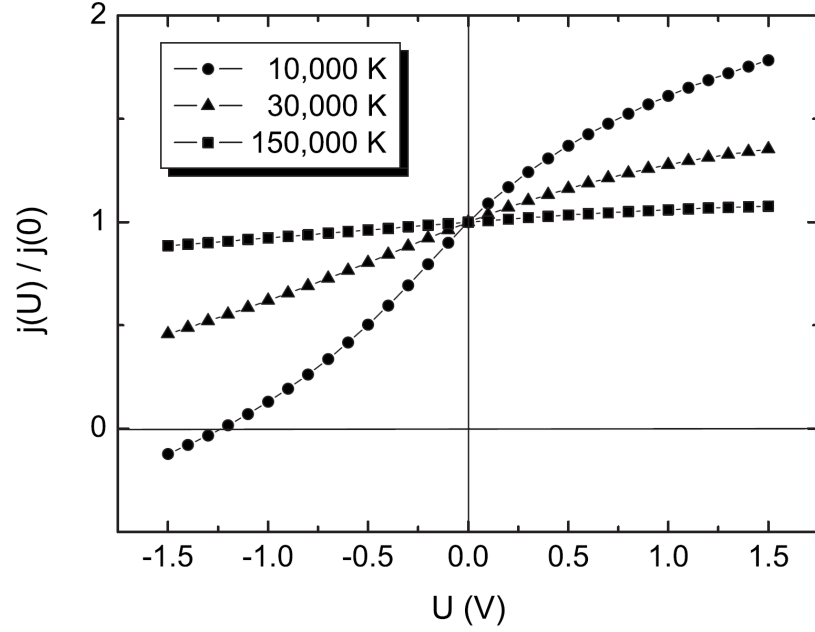
Durch Differenzieren nach  $x$  kann jeweils die maximale Barrierenhöhe ermittelt werden. Es hat sich gezeigt, dass die reale „runde“ Barriere nur um etwa 0,1 eV durch das Bildladungspotenzial verringert wird im Vergleich zur ideal angenommenen trapezförmigen Barriere.

Das Ergebnis der Rechnungen für die Stromdichten, abhängig von der angelegten Biasspannung, ist in Abbildung 4.26 gezeigt. Dabei wurden folgende Parameter verwendet (siehe Abbildung 4.25):

- Barrierenhöhe für die Elektronen.....  $\Phi_e^{(1)} = \Phi_e^{(2)} = 3$  eV,
- Barrierenhöhe für die Löcher.....  $\Phi_h^{(1)} = \Phi_h^{(2)} = 4$  eV,
- Dicke der Isolatorschicht .....  $d = 4$  nm,
- Dielektrizitätszahl .....  $\epsilon_r = 8$ .

Durch das Anlegen der Biasspannung sinkt das Maximum der Barrierenhöhe  $\Phi_e^{(1)}$ , während die Höhe von  $\Phi_h^{(1)}$  ansteigt. Die geschieht allerdings nicht in gleichen Maßen, sondern die Barriere für die Löcher steigt stärker an als die Barriere für die Elektronen. Damit ergibt sich bei einer angelegten





**Abbildung 4.26.:** Berechnete Ausbeute der internen Emission im MIM (relativ zu  $j(U = 0 \text{ V})$ ) in Abhängigkeit der angelegten Biasspannung zwischen den Metallschichten für drei unterschiedliche angenommene Elektronentemperaturen (aus [81]).

positiven Biasspannung einen verstärkten Beitrag der Elektronenleitung zum inneren Gesamtstrom. Für den Fall einer negativen Biasspannung steigt die Barrierenhöhe für die Elektronen stark an, während die Barrierenhöhe für die Löcher in schwächerem Maße abnimmt. Der sich dadurch vergrößernde Anteil der Löcherleitung am internen Strom kann so groß werden, dass es zu der beobachteten Vorzeichenumkehr kommt, d.h. dass die Löcherleitung über die Elektronenleitung dominiert. Im Falle von  $U_{\text{bias}} = -1 \text{ V}$  weisen beide Barrieren die gleiche Höhe auf (da  $\Phi_e^{(1)} - \Phi_h^{(1)} = 1 \text{ V}$ ). Aus den Messergebnissen (Abbildung 4.23) und auch der Simulation (Abbildung 4.26) ist allerdings ersichtlich, dass die Vorzeichenumkehr, d.h. die Umkehrung der Nettostromrichtung, nicht bei  $-1 \text{ V}$ , sondern bei  $< -1 \text{ V}$  stattfindet. Für höhere Ladungszustände (falls man die Kurven weiterführt, was aber experimentell nicht möglich ist, da die Spannung ansonsten die Isolatorschicht durchschlägt) verschiebt sich dieser Wert zu immer niedrigeren Werten und geht gegen  $-\infty$ , wie man am Kurvenverlauf für  $\text{Ar}^{8+}$  erkennt.

Was bedeutet dies? Eine Ausbeute (und damit den internen Strom) zu messen bedeutet eine Messung von  $dQ/dt$ , wobei in unserem Fall  $dt$  durch identische Bestrahlungszeiten für alle Ladungszustände gleich ist. Folglich muss

sich zu höheren Ladungszuständen hin das Verhältnis der Anzahl der Elektronen und der Anzahl der Löcher zugunsten der Elektronen verschieben. Die Messmethode der Strommessung bei konstanter Barrierenhöhe, d.h. bei konstanter Spannung  $U_{\text{bias}}$ , ermöglicht keinerlei Aussage darüber, mit welcher Energie die Elektronen die Barriere überquert haben. Durch die Strommessung wird lediglich die Anzahl der Ladungsträger bestimmt. Geht man von der Vorstellung aus, dass jede Augerelektronenemission ein Elektron-Loch-Paar erzeugt, müsste man in erster Überlegung davon ausgehen, dass sich mit steigender Anzahl an emittierten Augerelektronen die Anzahl der Elektronen und Löcher, welche auch die Barriere überwinden, gleichermaßen erhöht. Dies ist nach den gezeigten Messungen nicht der Fall.

Meiner Meinung nach gibt es zwei mögliche Erklärungen für dieses Verhalten:

1. Die Breite des Valenzbandes ist beschränkt, d.h. die Löcher können keine beliebigen Energiewerte annehmen, wogegen hier die Elektronen keine Beschränkung ihrer Energie nach oben erfahren. Der Anteil der Löcher, welche Energiewerte zwischen der Barrierenhöhe  $\Phi_h^{(1)}$  und der Unterkante des Valenzbandes aufweisen, ist deutlich geringer als der Anteil der Elektronen, deren Energie über der Barrierenhöhe für Elektronen  $\Phi_e^{(1)}$  liegt. Entsteht durch die Anregung eines Elektron-Loch-Paares ein Loch in einem gebundenen Zustand, so wird dieses nicht zum internen Strom beitragen, das entsprechende Elektron hingegen schon.
2. Der Transport der elektronischen Anregung durch die obere Metallschicht führt derart zu einer Verbreiterung der Energieverteilung, dass sich die Anzahl der Elektronen, welche eine Energie oberhalb der Barrierenhöhe aufweisen, vergrößert. Dies geschieht in stärkerem Maße, als dass dies bei den Löchern stattfindet. Somit erhöht sich die Anzahl der Elektronen, da die gesamte Energie auf mehr Elektronen verteilt wird.

beschränktes  
Valenzband

Verbreiterung  
der Energie-  
verteilung

Beide Effekte lassen sich nicht ausschließen und ich muss davon ausgehen, dass beide einen Beitrag zu dem beobachteten Phänomen liefern. Eine Gewichtung vermag ich nicht vorzunehmen. Um dies zu ermöglichen, wäre es denkbar eine dickere obere Metallschicht zu verwenden, da sich nichts an der Bandstruktur ändert, sich aber ein Transporteffekt wesentlich stärker ausprägen würde.

dickere obere  
Metallschicht

Eine Abweichung zwischen den gemessenen Werten und der Simulation besteht in der Form der Kurven für die jeweiligen Ladungszustände bzw. Elektronentemperaturen. Eine mögliche Erklärung ist, dass die Barriere nicht so „hart“ ist, wie sie in der Simulation angenommen wurde [187]. Dies bedeutet, dass sehr wohl Tunnelprozesse unterhalb des Barrierenmaximums stattfinden, welche zum gemessenen Strom beitragen. Dieser Einfluss zeigt

doch Tunnel-  
prozesse!

sich bei den niedrigen Ladungszuständen bzw. Elektronentemperaturen am deutlichsten. Bei höheren Werten verschiebt sich die Energieverteilung der Elektronen derart, dass die Beschaffenheit der Barriere immer mehr an Einfluss verliert.

Elektronen-  
temperatur als  
Parameter

Bisher habe ich nur die Übereinstimmungen und Differenzen zwischen den gemessenen und errechneten Werten erörtert. Die wesentliche Erkenntnis ist allerdings, dass sich die Ausbeuten der inneren Emission in einem MIM nach einem Ionenbeschuss mit einem Modell erklären lassen, welches als wesentlichen Parameter die Elektronentemperatur enthält. Dies fasse ich als Bestätigung der Annahme auf, dass eine Elektronentemperatur definiert und so bestimmt werden kann. Bei hohen Elektronentemperaturen und den dadurch beschriebenen hohen Elektronenenergien bekommt die Beschaffenheit der Barriere einen immer geringer werdenden Einfluss auf den internen Strom, da immer mehr Elektronen eine Energie aufweisen, die so weit über dem Barrierenmaximum liegt, dass eine Veränderung der Barrierenhöhe oder -form keinen Einfluss darauf hat, ob die Elektronen die Barriere zu überwinden vermögen oder nicht. Ebenfalls geringer wird der Einfluss des internen Löcherstroms.

Schwächen  
des Modells

Abschließend möchte ich kurz qualitativ auf die Schwächen des hier verwendeten Modells eingehen, ohne aber sagen zu können, ob die Abweichung von Modell und gemessenen Werten relativ groß oder klein ausfällt, da es keinen Vergleich gibt. Statt dessen gehe ich kurz auf das Modell und die Werte ein, so wie sie verwendet wurden:

Transport

1. Den größten Einfluss auf die Elektronentemperatur dürfte der Transport der Anregung durch die obere Metallschicht haben. So wurde z.B. der Wert für  $\delta\gamma/\delta E_{\text{pot}}$  aus einer Messung der inneren Emission gewonnen (mit Transport der Anregung durch die obere, ca. 20 nm dicke, Metallschicht). Durch den Transport kommt es zu einer Verbreiterung der Energieverteilung der Elektronen. Dies hat zum einen den Effekt, dass sich überhaupt eine Verteilung an der M-I-Schichtgrenze einstellt, da eine Vielzahl von Elektron-Elektron-Stößen notwendig ist, bis die Anregung die Schichtgrenze erreicht. Allerdings wird dabei mehr und mehr Energie an niederenergetische Elektronen abgegeben, welche die Isolatorbarriere nicht überwinden und damit zur inneren Emission beitragen. Umgekehrt verteilt sich die Energie energiereicher Elektronen auf viele Elektronen, die die Barriere überwinden können und somit zum internen Strom beitragen. Da die obere Metallschicht nicht dünner gewählt werden kann, ist es allein durch Wahl einer dickeren Schicht und durch anschließenden Vergleich beider Ergebnisse möglich, den Transportprozess zu untersuchen. Eine Simulation des Transports, basierend auf den Erkenntnissen aus anderen Arbeiten, ist ebenfalls denkbar.

2. Die Annahme einer perfekten geschlossenen Barriere erfüllt hier zwar die Bedingung, dass sich mit ihrer Hilfe die Experimente im Rahmen des hier verwendeten Modells nachvollziehen lassen, allerdings ist die genaue Kenntnis der Barriere unabdingbar für Rückschlüsse auf die Elektronentemperatur. Sowohl die zeitliche Veränderung der Barriere [135] als auch eine Veränderung der Barriere während der Bestrahlung (Abschnitt 3.4.3) sowie Inhomogenitäten der Barriere [188] können dazu führen, dass sich die Barriereneigenschaften verändern. Damit kann sich der Rückschluss auf die Elektronentemperatur an der M-I-Schichtgrenze verfälschen, da eine andere *effektive* Barrierenhöhe oder gar -durchlässigkeit angenommen werden muss.

genaue  
Kenntnis der  
Barriere

Die beobachtete interne Elektronenemission in einem MIM unter Ionenbeschuss kann mit der Elektronentemperatur als Parameter beschrieben werden, wenngleich die Rolle von Transportprozessen und die genaue Form der Barriere noch nicht bis ins Detail geklärt sind.



## 5. Fazit der Experimente und Ergebnisse

Das Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Wechselwirkung hochgeladener Ionen mit Oberflächen. Dabei liegt das Hauptaugenmerk auf der Bestimmung der Energiedissipationsprozesse, nicht zu letzt deswegen, weil diese Arbeit als Projekt A6 einen Beitrag zum gegenwärtigen Sonderforschungsbereich 616 (Energiedissipation an Oberflächen) leistet.

Projekt A6 –  
SFB 616

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass sich die Prozesse der Ion-Oberflächen-Wechselwirkung sowohl indirekt durch Untersuchung von Defekten als auch direkt durch Messungen der Elektronenemission nachweisen und untersuchen lassen. Das besondere Augenmerk lag auf der elektronischen Anregung. Insbesondere hinsichtlich des Verständnisses der Defekterzeugung konnte ein Zusammenhang zwischen der Kristallstruktur und den beobachteten Defektstrukturen hergestellt werden, auf dem aufbauend ein Modell entwickelt werden kann, das zum Verständnis der in wenigen Femtosekunden ablaufenden Prozesse beiträgt.

direkter und  
indirekter  
Nachweis

### 5.1. Was gezeigt werden konnte

Für die Defekte auf Isolatoroberflächen wurden die Ergebnisse aus anderen Arbeiten bestätigt, teilweise um Ergebnisse von Strontiumtitanat erweitert. Darüber hinaus gelang es durch den Beschuss unter streifendem Einfall, dass erstmals mittels eines einzigen Ions geordnete Strukturen auf einer Oberfläche erzeugt werden konnten. Diese Ordnung gab Anlass zur Idee, dass die Energiedissipation abhängig von der Elektronendichte im Festkörper betrachtet werden muss und dass somit das *Thermal-Spike*-Modell zumindest erweitert werden muss. Darüber hinaus war es möglich, eine Vorstellung der Elektron-Phonon-Kopplung zu bekommen, welche die Erwärmung des Kristallgitters durch das heiße Elektronengas beschreibt.

geordnete  
Strukturen

Erweiterung  
des Thermal-  
Spike-Modells

Analog dazu kann die Entstehung von Oberflächendefekten durch langsame hochgeladene Ionen verstanden werden. In diesem Fall erfolgt das Erhitzen der Elektronen durch die Dissipation der potenziellen Energie des Ions. Ausgehend von der elektronischen Anregung laufen in diesem Fall die Pro-

Schmelzen  
durch HCI

zesse vergleichbar zur Anregung durch schnelle Ionen ab. Die entscheidende Eigenschaft des beschossenen Festkörpers ist in diesem Fall aber nicht die Elektronendichte, sondern die elektrische Leitfähigkeit, welche Hinweise auf die Abfolge der Energiedissipation liefert. Im Fall einer geringen elektrischen Leitfähigkeit eines Isolators erfolgt nur eine relativ geringe räumliche Ausdehnung des heißen Bereiches. Dies ermöglicht durch die Elektron-Phonon-Kopplung ein Aufheizen des Kristallgitters über den kritischen Wert, der zum Aufbrechen der Gitterbindungen erforderlich ist. Dies kann als lokales kurzzeitiges Schmelzen des Gitters verstanden werden. Durch unterschiedliche elektrische Leitfähigkeiten konnte die Wechselwirkung zwischen Ion und Festkörper soweit beeinflusst werden, dass in einem Fall ein Aufschmelzen des Kristallgitters erreicht werden konnte, in dem anderen Fall nicht.

Vergleich mit  
externer  
Emission

Bei der Wechselwirkung von hochgeladenen Ionen mit Metalloberflächen konnte die elektronische Anregung direkt nachgewiesen werden. Verglichen mit den Ergebnissen aus den Experimenten zur externen Emission konnte für die interne Emission ein vergleichbares Verhalten der Elektronen gefunden werden. Dies lässt sich ausreichend mit den existierenden Modellvorstellungen erklären. Insbesondere die Energiedissipation der potenziellen Energie durch strahlungslose Übergänge und die dadurch verursachte Emission energetischer Elektronen konnte gezeigt werden. Dies wäre aber keine neue Erkenntnis. Neu hinzu gekommen ist durch diese Arbeit der Nachweis, wie sich die Energie, hervorgerufen durch diese Anregung, im Festkörper fortsetzt. Eine wesentliche Erkenntnis dabei ist, dass die elektronische Anregung durch eine statistische Verteilung mit einer Elektronentemperatur  $T_e$  beschrieben werden kann. Diese Elektronentemperatur verändert sich, je nach zeitlicher und räumlicher Distanz zum Einschlag des Ions.

Elektronen-  
temperatur

Als eine weitere Erkenntnis lässt sich aufführen, dass mittels MIMs die Dissipation der kinetischen und potenziellen Energie im gleichen Experiment getrennt voneinander untersucht werden kann und dass es keine Beeinflussung der beiden Dissipationskanäle untereinander gibt. Dass das *nuclear stopping* nicht durch das zuvor angeregte Elektronensystem beeinflusst wird, war anzunehmen. Dass das *electronic stopping* nicht durch das zuvor angeregte Elektronensystem beeinflusst wird, konnte nicht angenommen werden. Im Gegenteil hätte man sogar vermuten können, dass es eine Beeinflussung gibt [176]. Zumindest in dem hier untersuchten Energiebereich (sowohl für die potenzielle als auch für die kinetische Energie) konnte gezeigt werden, dass die Dissipation der beiden Energiearten zwei physikalisch voneinander getrennte Abläufe sind und es deswegen möglich ist, beide, obwohl im gleichen Experiment gemessen, voneinander getrennt zu betrachten.



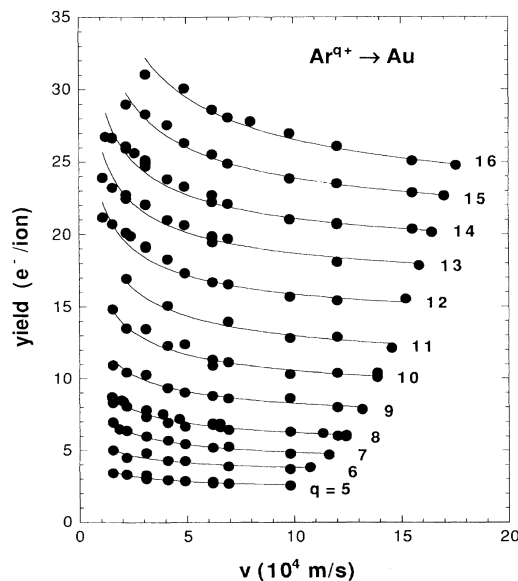
## 5.2. Was noch zu untersuchen ist

Um ein umfassendes Bild der Energiedissipation hochgeladener Ionen über und unter einer (Metall-)Oberfläche zu erhalten, müsste zunächst untersucht werden, ob sich die hier gefundenen Abhängigkeiten auch für eine Erweiterung der beiden Energiebereiche finden lassen. Insbesondere der Bereich der potenziellen Energie lässt sich in folgenden Experimenten erweitern. Mit der Dresden-EBIT lassen sich Ionen produzieren (z.B.  $\text{Xe}^{45+}$ ), die eine potenzielle Energie von einigen zig keV haben (z.B.  $\approx 59$  keV für  $\text{Xe}^{45+}$ ). Im Gegensatz zur Erhöhung der kinetischen Energie sollte eine Erhöhung der potenziellen Energie keinen Einfluss auf die Stabilität der MIMs haben und damit durchführbar sein. Eine Erhöhung der kinetischen Energie ist insofern problematisch, als dass sich sowohl die *Sputterrate* erhöht als auch die Eindringtiefe der Ionen erhöht. Was die *Sputterrate* betrifft, verkürzt sich die zur Verfügung stehende Bestahlungsdauer des MIMs. Dies erschwert eventuell eine Messreihe, macht sie aber nicht physikalisch unmöglich. Was die Eindringtiefe betrifft, stellt sich das Problem, dass die obere Metallschicht des MIMs soweit verstärkt werden muss, dass sichergestellt ist, dass kein Ion die Isolatorschicht erreicht. Damit vergrößert sich aber die Distanz, welche die elektronische Anregung überwinden muss, um an der M-I-Schichtgrenze nachgewiesen zu werden.

umfassendes  
Bild

Erweiterung  
der Energiebe-  
reiche

Eine weitere interessante Fragestellung ergibt sich aus den Messungen der externen Elektronenemission [58]. Verringert sich die kinetische Energie und damit die Geschwindigkeit der auftreffenden Ionen, so steigt die Ausbeute an emittierten Elektronen an. Je langsamer und je höher die Ionen geladen sind, desto mehr nimmt die Emissionsausbeute zu (siehe Abbildung 5.1). Besonders der letztere Aspekt scheint mir in Bezug auf die innere Emission in einem MIM interessant zu sein, da ich die erhöhte Elektronenausbeute bei langsamen hochgeladenen Ionen so interpretiere, dass dort der Anteil der Augerübergänge vor der Oberfläche zunimmt. Dies könnte hilfreich sein bei der Untersuchung der Fragestellung, welche Elektronen der inneren Emis-



**Abbildung 5.1:** Gemessene Elektronenausbeuten in Abhängigkeit der Auftreffgeschwindigkeit für Argonionen unterschiedlicher Ladungszustände auf eine Goldoberfläche (aus [58])

sion von oberhalb und welche von unterhalb der Oberfläche stammen.

Um die Dissipation der potenziellen Energie langsamer Ionen an Oberflächen in Zusammenhang mit der Defektbildung zu untersuchen, wäre es sinnvoll, in Zukunft ein System zu untersuchen, bei dem die Isolatoroberfläche teilweise von einem Material mit deutlich besserer elektrischer Leitfähigkeit bedeckt ist, ähnlich des Falls Graphen auf  $\text{SrTiO}_3$  (siehe Abschnitt 4.1.1). Um hier das Zwei-Temperatur-Modell aufzugreifen, wäre es sinnvoll, wenn beide verwendeten Materialien möglichst den gleichen Schmelzpunkt besäßen, da nur so eine gesicherte Aussage getroffen werden kann, inwiefern die Defektbildung von der Leitfähigkeit beeinflusst wird. Durch die Variation des Ladungszustandes und damit der potenziellen Energie über einen großen Bereich könnte man die lokal an der Einschlagstelle auftretenden Energiedichten über Größenordnungen variieren.

Um einen Einblick in die zeitlichen Abläufe der Dissipation der potenziellen Energie ins Elektronensystem zu bekommen, befindet sich ein *Time-of-Flight*-Massenspektrometer im Aufbau. Die zentrale Idee dieses Experiments ist, dass die Ionen, Atome und Moleküle, welchen durch den Ionen-einschlag aus der Oberfläche heraus gelöst werden, selbst z.T. ionisiert sind. Diese Ionisierung hat ihren Ursprung darin, dass das Elektronensystem zu dem Zeitpunkt, wenn die Sekundärionen den Festkörper verlassen, angeregt ist. Genauer gesagt findet auch, analog zur Situation bei der Annäherung des Primärions, noch oberhalb eine Wechselwirkung mit den Elektronen des Festkörpers statt, bis das Sekundärion eine kritische Distanz überwunden hat. Ab dieser kritischen Distanz bleibt der Ladungszustand des Sekundärions unverändert. Aus der Ladungsverteilung der emittierten Ionen und Atome kann ein Rückschluss auf das Maß der Anregung des Elektronensystems erfolgen [189, 190].

## 6. Die Beamline in Duisburg

Parallel zu den oben beschriebenen Experimenten wurde der Aufbau einer Beamline in Duisburg realisiert.

### 6.1. Anforderungen an die Beamline

Aufgrund der Ergebnisse aus den vorangegangenen und teilweise zeitgleich zum Aufbau ablaufenden Experimenten ergaben sich die physikalische und technische Anforderungen an die Beamline, auf welche ich kurz eingehe.

#### 6.1.1. Physikalische Anforderungen

Um in den Experimenten an der Beamline den Einfluss der potenziellen Energie bei der Wechselwirkung mit den beschossenen Proben untersuchen zu können, sollen zwei Parameter so weit wie möglich ausgereizt werden:

- Die potenzielle Energie soll maximiert werden. Dies ist durch die Möglichkeiten der verwendeten Ionenquelle festgelegt. Aus dieser Überlegung fiel die Wahl auf eine EBIT, welche im Vergleich zu einer ECRIS bauartbedingt höhere Ladungszustände erreicht. Im Gegenzug ist die erreichbare Strahlintensität geringer. Die Eigenschaften der Ionenquelle werden in Abschnitt 6.2 beschrieben. Die erreichbare potenzielle Energie liegt bei der verwendeten EBIT in der Größenordnung einiger zig Kiloelektronenvolt.

potenzielle  
Energie  
maximieren

Betrachtet man die Ergebnisse, welche in Abschnitt 4 gezeigt werden, und ihre Diskussion, so eröffnet sich die Frage, ob die getroffenen Aussagen auch für höhere Ladungszustände als  $\text{Ar}^{8+}$  bei den bestrahlten Metalloberflächen gelten. Es ist keineswegs selbstverständlich, dass weiterhin ein linearer Zusammenhang zwischen der (internen) Elektronenemission und der potenziellen Energie des Ions besteht. Im Gegenteil gibt es Messungen der externen Emission, dass weder der lineare Zusammenhang bei hohen Ladungszuständen besteht noch dass eine obere Grenze für die Emissionsausbeute beobachtet werden konnte [171, 183]. Es bleibt somit zu untersuchen, ob diese Beobachtungen

ebenfalls bei der internen Elektronenemission zutreffen.

Eine weitere Frage ist die, ob durch die Dissipation der potenziellen Energie ähnliche Defekte auf (Isolator-)Oberflächen erzeugt werden können wie durch schnelle Ionen. In beiden Fällen erfolgt die Energiedissipation durch das Elektronensystem.

kinetische  
Energie  
minimieren

- Die kinetische Energie soll minimiert werden. Um den Einfluss der potenziellen Energie bei der Wechselwirkung besser untersuchen zu können, muss der Einfluss der kinetischen Energie so weit wie möglich reduziert werden. Es ist keinesfalls selbstverständlich, dass sich die Einflüsse von kinetischer und potenzieller Energie so eindeutig trennen lassen wie in den in Abschnitt 4.2 gezeigten Ergebnissen. Vielmehr ist dies ein günstiger Spezialfall. Bei der Untersuchung von beschussinduzierten Defekten auf Oberflächen kann nicht ohne weiteres eine Trennung vorgenommen werden, ob diese durch die potenzielle oder kinetische Energie verursacht wurden. Die Anforderung an die Beamline ist eine kinetische Energie, die unter der potenziellen Energie liegt. Prinzipiell soll die Geschwindigkeit der Ionen so gering wie möglich sein. Als untere Grenze der Ionengeschwindigkeit besteht die Geschwindigkeit durch die Beschleunigung hervorgerufen durch die Bildladung (siehe Abschnitt 2.3.2).

Vielseitigkeit

Neben diesen beiden Anforderungen sollte eine möglichst große Vielseitigkeit gegeben sein, die es erlaubt Parameter wie die Strahlintensität und die kinetische Energie für weitere Experimente über einen möglichst großen Bereich zu variieren. Die maximale Strahlintensität ist durch die Ionenquelle gegeben. Im Idealfall gelangt der Ionenstrahl bzw. alle Ionen eines Ladungszustands ohne Verlust durch die Beamline. Dieser Idealfall wird in der Regel nicht erreicht. Die kinetische Energie ist durch die Möglichkeit, den „Ionenfahrrstuhl“ zur Beschleunigung zu nutzen, und die Beschleunigung bei der Extraktion aus der Ionenquelle beschränkt.

### 6.1.2. Technische Anforderungen

Neben den physikalischen Aspekten mussten beim Aufbau der Beamline viele technische Anforderungen berücksichtigt werden, welche nicht unbedingt einen Einfluss auf die Messergebnisse haben.

Eine unmittelbare technische Anforderung besteht darin, die benötigte Vakuumumgebung zu erzeugen. Eine Beschreibung der Vakuumherzeugung und -messung findet sich in Anhang B.

Um einen sicheren Dauerbetrieb unter UHV zu ermöglichen, befindet sich im Moment ein Schutzsystem im Bau, welches eine Überwachung der notwendigen Betriebszustände bietet. Überwacht werden für die einzelnen Abschnitte

der Beamline jeweils die Kühlwasserversorgung, das Vorvakuum, das Hochvakuum und die Stromversorgung. Sollte wegen eines Ausfalls ein Betrieb nicht mehr möglich sein, werden die entsprechenden Ventile geschlossen und der betroffene Teil der Beamline kontrolliert abgeschaltet. Dazu gehört, dass alle Hochspannungen ausgeschaltet und die Turbopumpe zum Stillstand gebracht wird mit anschließender Belüftung des Beamlineabschnitts mit Stickstoff. Die Ionenquelle verfügt seit Inbetriebnahme über ein eigenes Schutzsystem, welches sich als sehr hilfreich erwiesen hat und Schäden im Betrieb der EBIT verhindern konnte. Neben den oben genannten Parametern ist hier insbesondere die Überwachung des UHV (Schaltpunkt  $2 \cdot 10^{-9}$  mbar) wichtig, um die heiße Kathode zu schützen. Ein, wenn auch unbeabsichtigter, Betrieb bei höheren Drücken führt zu einer deutlichen Reduzierung der Betriebsdauer bis hin zum sofortigen Ausfall.

Für die koordinierte Steuerung von einzelnen Beamlinekomponenten wurden Programme mit **LabView** erstellt. Diese ermöglichen die Aufnahme eines Extraktionsspektrums, um den von der EBIT emittierten Ionenstrahl auf seine Ladungszustände hin untersuchen zu können. Dazu wird das Magnetfeld des Sektormagneten schrittweise erhöht und für jeden Schritt der Strom in einem Faradaycup hinter dem Magneten gemessen.

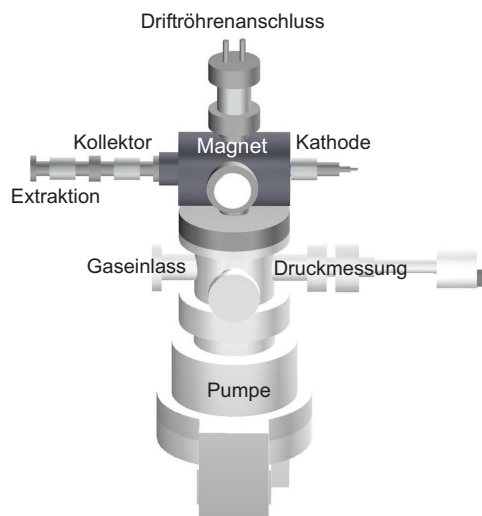
Steuerung

## 6.2. EBIT

Im Labor an der Universität Duisburg-Essen wird als Ionenquelle eine sog. EBIT (Abkürzung für englisch **E**lectron **B**eam **I**on **T**rap) verwendet. Die genaue Bezeichnung lautet Dresden-EBIT (diese Bezeichnung ist patentrechtlich geschützt [191]) oder auch DREEBIT, da es schon für existierende kryogene EBITs üblich ist, diese nach ihrem (ursprünglichen) Standort zu benennen.

Eine genaue Beschreibung der Dresden-EBIT und der Ionenerzeugung in einer EBIT findet sich im Anhang A.

Als wesentliche Unterschiede zu einer ECRIS sind zu nennen, dass mit einer EBIT höhere Ladungszu-



Dresden-EBIT

**Abbildung 6.1.:** Schematische 3D-Zeichnung der Dresden-EBIT, wie sie von uns aufgebaut und verwendet wird. Das Bild zeigt die EBIT ohne die elektrischen Abschirmungen und Anschlüsse für die elektrische Versorgung und das Kühlwasser. Auf einer Turbomolekularpumpe befindet sich eine Kammer mit Anschlüssen für den Gaseinlass und die Druckmessung. Auf dieser Kammer wiederum ist die EBIT (dunkler dargestellt) montiert.

gepulster  
Ionenstrahl

stände erreicht werden können. Allerdings ist die Ausbeute an Ionen wesentlich geringer (bei vergleichbarer Größe der Anlagen) und damit auch die Intensität des Ionenstrahls. Eine weitere bedeutende Eigenschaft ist, dass aus einer EBIT üblicherweise gepulste Ionenstrahlen extrahiert werden. Im Mittel ergeben sich bei der Dresden-EBIT Strahlintensitäten von  $< 1$  nA bis hin zu wenigen pA für höhere Ladungszustände.

Leaky Mode

Typisch für die Extraktion von Ionen aus einer Potenzialfalle ist, dass dies nicht kontinuierlich, sondern in bestimmten Zeitabständen geschieht. Die Ionen verbleiben so lange in der Potenzialfalle, bis die gewünschte Ladungszustandsverteilung erreicht wird. Im Idealfall bildet der für das Experiment gewünschte Ladungszustand das Maximum der Verteilung. Für die Extraktion ergeben sich daraus Ionenpulse, die im Falle der Dresden-EBIT eine Länge von  $< 2 \mu\text{s}$  (FWHM, vermutlich jedoch deutlich kürzer [192]) aufweisen mit einem zeitlichen Abstand von einigen Millisekunden (für niedrige Ladungszustände) bis hin zu maximal 10 s (für höchste Ladungszustände). Neben dem (üblichen) geladenen Betrieb ist ein sog. *Leaky Mode* möglich, in dem Ionen aus der Quelle extrahiert werden, in dem man die Potenzialfalle „überlaufen“ lässt und somit einen kontinuierlichen Ionenstrahl erhält. In diesem Modus lassen sich allerdings nur mittlere Ladungszustände erzeugen und nur sehr eingeschränkt variieren.

Strahldurch-  
messer  $\approx 1$   
mm

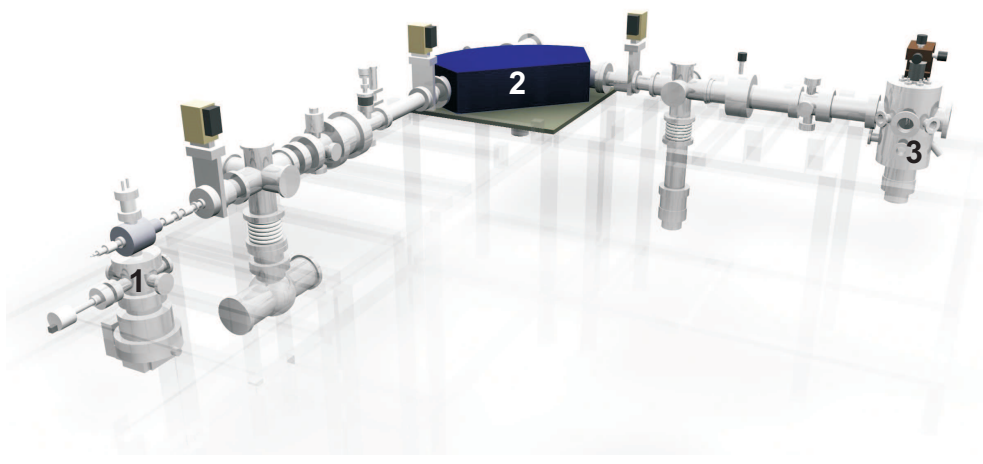
Die kinetische Energie der aus der Dresden-EBIT extrahierten Ionen (siehe Gleichung 2.4) kann von einigen keV für niedrig geladene Ionen bis hin zu einigen hundert keV für hoch geladene Ionen betragen. Die Quelle selber bietet nur sehr begrenzte Möglichkeiten, diese kinetische Energie zu variieren, da das Potenzial  $U_0$  nicht nur die kinetische Energie der Ionen bestimmt, sondern auch die erreichbaren Ladungszustände.

Der Ionenstrahl (gleich ob gepulst oder kontinuierlich) weist laut Herstellerangaben einen Durchmesser von bis zu 1 mm auf. Der Strahldurchmesser und der Winkel der Strahlaufweitung hängen von der in der Ionenquelle angelegten Potenzialen ab, lassen sich aber auch unabhängig davon durch eine angelegte Extraktionsspannung steuern, die die Funktion einer Einzellinse (siehe Abschnitt 6.3.2) hat.

### 6.3. Die Beamline

Beamline

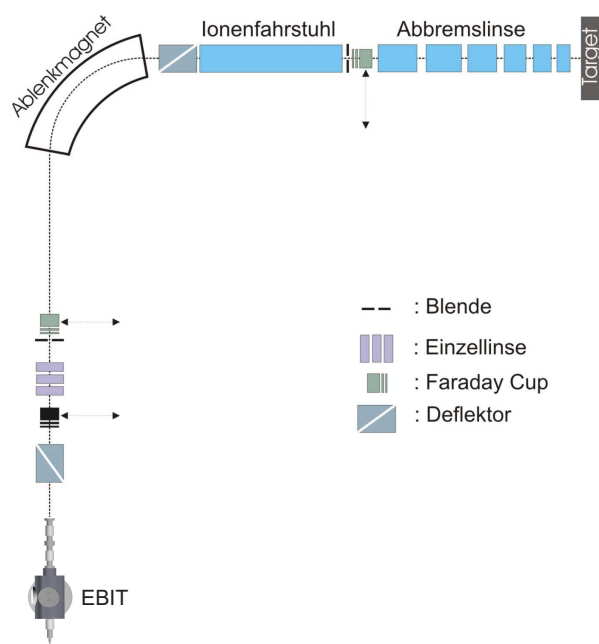
Der Teil der Apparatur zwischen Ionenquelle und der Kammer, in der die Probe bestrahlt wird, wird üblicherweise mit dem englischen Begriff *Beamline* bezeichnet und so werde ich es auch in dieser Arbeit handhaben. Für alle Anwendungen, in denen Ionenstrahlen aus mehrfach geladenen Ionen verwendet werden sollen, muss eine Beamline an die Quelle angeschlossen sein, da alle Quellen für hochgeladene Ionen von sich aus keine Ionenstrahlen lie-



**Abbildung 6.2.:** 3D-Zeichnung der Beamline samt EBIT-Ionenquelle (1), Ablenkmagnet (2) und Bestrahlungskammer (3), so wie sie im Labor an der Universität Duisburg-Essen im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut und verwendet wurde.

fern, die nur Ionen mit einem einzigen Ladungszustand enthalten. Darüber hinaus bietet eine Beamline auch für einzelne Parameter größere Einstellmöglichkeiten [193].

Die Beamline hat die Aufgabe, die Ionen aus der Quelle möglichst ohne Verlust an Ionen, sofern nicht gewünscht, zur Probe zu führen. Wie in Abbildung 6.3 zu erkennen ist, besteht die Beamline aus einzelnen Bauteilen, die jeweils unterschiedliche Aufgaben erfüllen und aufeinander abgestimmt werden müssen. Um sich eine Vorstellung der Strahleigenschaften zu machen, kann man analog zur geometrischen Optik des Lichtes von einer *Ionenoptik* sprechen. So, wie sich auch

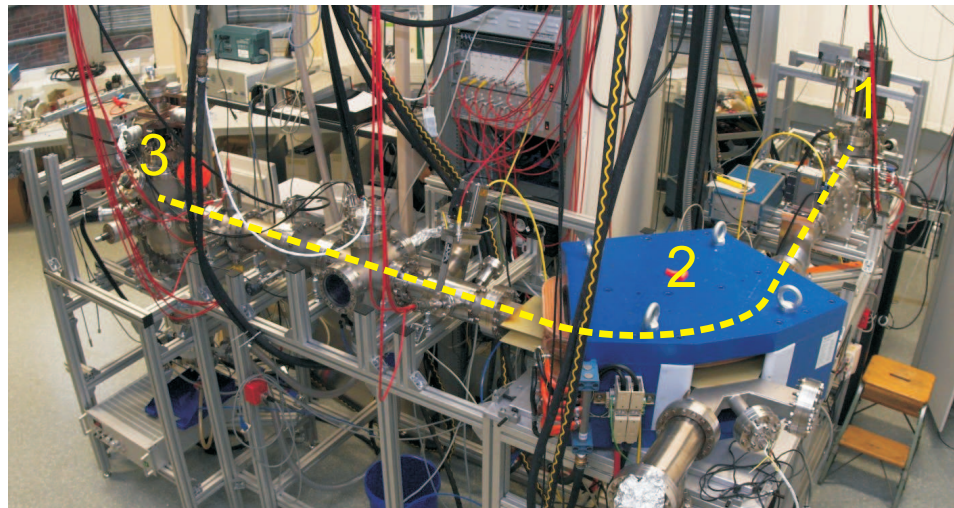


**Abbildung 6.3.:** Schematische Zeichnung der Beamline. Gezeigt ist hier, wie die einzelnen ionenoptischen Elemente in der Beamline angeordnet sind.

Ionenoptik



das Licht geradlinig ausbreitet, so kann man beim Ionenstrahl ebenfalls von einer geradlinigen Ausbreitung ausgehen. Die einzelnen ionenoptischen Bauteile der Beamline werden in diesem Abschnitt vorgestellt. Ein entscheidender Nachteil in der Ionenoptik gegenüber dem Licht ist, dass aufgrund des Strahlverlaufs innerhalb einer Vakuumapparatur dieser Strahl nicht an jeder beliebigen Stelle sichtbar gemacht werden bzw. seine Eigenschaften gemessen werden können. Aus diesem Grund ist es sehr ratsam, vor dem Aufbau der Beamline möglichst genau über den Strahlverlauf informiert zu sein.



**Abbildung 6.4.:** Fotografie der fertiggestellten Beamline im Labor der Universität Duisburg-Essen. Ausgehend von der Ionenquelle (1) fliegen die Ionen durch die Beamline, werden im Magneten (2) um  $90^\circ$  abgelenkt und nach Ladungszustand getrennt und auf dem Weg zur Bestrahlungskammer (3) abgebremst und auf die Probe fokussiert (zum Vergleich siehe Abb. 6.2 und 6.3).

### 6.3.1. Simulation der Beamline

Ein Computerprogramm zur Simulation von Flugbahnen geladener Teilchen in elektrischen und magnetischen Feldern, die hervorgerufen werden durch magnetische Pole und Elektroden, stellt **SIMION** dar.

**SIMION**

**SIMION** ist ein Computerprogramm, welches auf der Berechnung finiter Elemente beruht. Eine genaue Beschreibung findet sich in [194]. In einem virtuellen Raum (als *workbench* bezeichnet) werden einzelne Elemente der Beamline (als *potential arrays* bezeichnet) aneinandergefügt.

**Ionoptik**

Jedes einzelne Element der Beamline von ionenoptischer Bedeutung wird zunächst einzeln in seiner Geometrie erzeugt (ein Beispiel zeigt Abbildung 6.6).

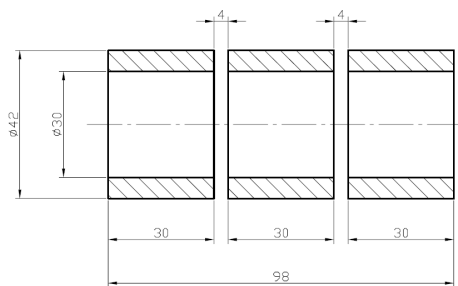
Für die so erzeugten Elemente kann danach jeweils ein elektrisches Potenzial festgelegt werden. Für die Erzeugung magnetischer Felder verwendet SIMION ebenfalls Potenziale (*Magnonen*) in Analogie zu den elektrischen Potenzialen.

Im folgenden Abschnitt werden die Simulationen der einzelnen ionenoptischen Elemente gezeigt. Eine Abbildung der Simulation der gesamten Beamline ist in gedruckter Form innerhalb dieser Arbeit nicht möglich, da die wesentlichen Details zu klein dargestellt würden, als dass sie erkennbar wären. Deshalb zeige ich die einzelnen Elemente als Ausschnitte der gesamten Beamline.

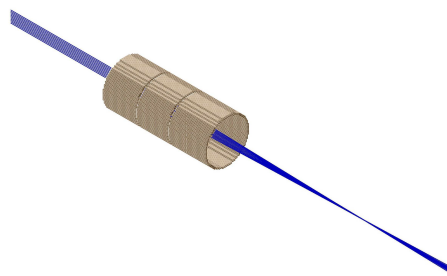
### 6.3.2. Die ionenoptischen Elemente der Beamline

In diesem Abschnitt werde ich die einzelnen Elemente der Beamline beschreiben, die zur Fokussierung, Ablenkung, Begrenzung, Messung und Abbremsung bzw. Beschleunigung des Ionenstrahls verwendet werden. Die Reihenfolge der Erwähnung ist dabei so gewählt, wie die Elemente auch von den Ionen, nachdem sie die EBIT verlassen haben, durchflogen werden.

#### Einzellinsen



**Abbildung 6.5.:** Technische Querschnittszeichnung der Einzellinse. Alle Angaben sind in mm.



**Abbildung 6.6.:** SIMION-Simulation von Ionen trajektorien durch eine Einzellinse.

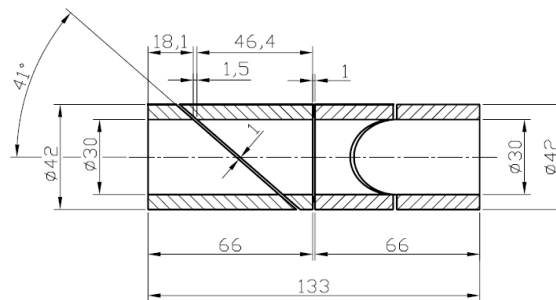
Eine sog. Einzellinse besteht aus drei Ringen, welche der Ionenstrahl möglichst konzentrisch nacheinander durchläuft und dabei fokussiert wird. Idealerweise haben die Ringe dabei eine Länge, die genau ihrem Durchmesser entspricht und sind dabei möglichst nah nebeneinander angebracht (siehe Abb. 6.5). Dieser Aufbau entspricht dem besten Kompromiss aus minimaler

Fokussierung

Verzerrung des Ionenstrahls (dies würde einen möglichst großen Durchmesser erfordern) und einer möglichst kleinen angelegten Spannung (dies würde einen möglichst kleinen Durchmesser erfordern). Der erste und letzte Ring verbleiben auf dem Erdpotenzial bzw. auf dem Potenzial der Beamline, wogegen der mittlere Ring auf eine variable Spannung gelegt werden kann. Die maximale Spannung bestimmt den Abstand zu den benachbarten Ringen. Im vorliegenden Fall ist die Linse für eine maximale Spannung von  $\pm 20$  kV ausgelegt. Prinzipiell kann eine Einzellinse sowohl mit positiver als auch mit negativer Spannung betrieben werden und in beiden Fällen wird eine fokussierende Wirkung erzielt [195]. Soll eine negative Spannung verwendet werden, muss diese erheblich höher gewählt werden als eine positive.

## Deflektoren

Ablenkung



**Abbildung 6.7.:** Technische Querschnittszeichnung der Deflektoren. Die beiden Elemente sind jeweils um  $90^\circ$  gegeneinander rotiert. Alle Angaben sind in mm.

Um den Ionenstrahl innerhalb der Beamline abweichend von der idealen Flugachse ablenken zu können, werden sog. Deflektoren eingesetzt. Sie dienen aber weniger der Ablenkung als vielmehr zur Korrektur von Toleranzen in der Ausrichtung der Beamline. Somit ist die Höhe der Spannung als Maß dafür nutzbar, um eine möglichst genaue

Ausrichtung der Beamline zu bestimmen. Ist z.B. keine Spannung an die Deflektoren angelegt und der Ionenstrahl trifft aus der Quelle direkt zentral in den Faradaycup geradeaus hinter den Magneten, so ist dieser Teil der Beamline ideal ausgerichtet. Typischerweise liegen aber die angelegten Spannungen zwischen 0 und 100 V, je nach den verwendeten Ionen. Die damit erreichte Ablenkung gibt somit ein Maß für die erreichbare Genauigkeit bei der Ausrichtung der Beamline. Nach meinen Erfahrungen liegt diese Toleranz bei ca. 0,2 mm Abweichung von der ideale Flugachse.

Die Deflektoren selber (siehe Abbildung 6.7) bestehen aus zwei Zylindern, die jeweils um  $90^\circ$  versetzt gegeneinander schräg durchgeschnitten sind. Damit ergeben sich vier Elektroden, wovon sich jeweils zwei genau gegenüberliegen und jedes Paar zum anderen genau um  $90^\circ$  rotiert ist. Ist die Flugachse der Ionen die x-Achse, so ist mit dieser Anordnung eine Ablenkung des Strahls in beide Richtungen (die y- und die z-Achse) senkrecht zur Flugachse möglich. Ebenfalls möglich ist eine Verwendung der Deflektoren als Linse. Dafür

müssen jeweils die beiden gegenüberliegenden Elektroden auf eine positive Spannung gelegt werden. Dies ist aber in der Beamline nicht vorgesehen.

### Ablenkmagnet

Damit die Proben mit einem einzelnen definierten Ladungszustand bestrahlt werden können, muss eine Ladungstrennung vorgenommen werden. Der Ionenstrahl, der in den Magneten hinein fliegt, besteht, je nach Einstellung der EBIT, aus Ionen mit unterschiedlichen Ladungszuständen. Da all diese Ionen eine identische Masse aufweisen, kann mit Hilfe einer Ablenkung in einem Magnetfeld eine  $q/m$ -Trennung vorgenommen werden. Aus Gleichung 6.3.2 ist ersichtlich, dass der Ablenkradius  $R$  abhängig ist vom Verhältnis  $q/m$ , der Beschleunigungsspannung  $U$  (und damit von der Geschwindigkeit) und vom Magnetfeld  $B$ . Da Spannung und Magnetfeld für alle Ionen des Strahls identisch sind, variiert der Ablenkradius  $R$ . In Kombination mit einer Blende im Fokus auf der Austrittsseite kann ein Winkel bestimmt werden, unter dem die Ionen den Magneten verlassen müssen, um die Blende passieren zu können. Aufgrund des unterschiedlichen Ablenkwinkels für unterschiedliche  $q/m$ -Verhältnisse, kann so bei identischer Ionenmasse eine Ladungstrennung vorgenommen werden. Dargestellt ist dies mittels einer SIMION-Simulation in Abbildung 6.10.

Ladungstrennung

Verhältnis  $q/m$

Für die Ablenkung der Ionen von ihrer geraden Flugbahn in einem Magnetfeld ist die *Lorentzkraft*:

Lorentzkraft

$$\vec{F} = q(\vec{v} \times \vec{B}) \quad (6.1)$$

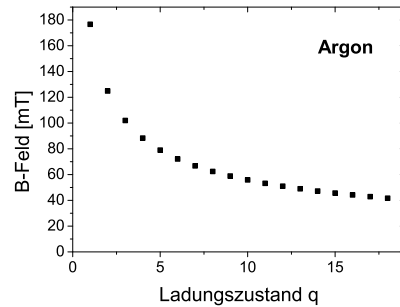
Die Anforderungen an den Magneten für diese Arbeit sind ein ausreichendes Auflösungsvermögen für alle Ladungszustände sämtlicher Ionen, die mit der EBIT produziert werden. Das benötigte Magnetfeld  $B$ , um ein Ion mit der Ladung  $q$  und der Masse  $m$  um den Radius  $R$  abzulenken, ergibt sich wie folgt:

$$B = \frac{1}{R} \sqrt{2U \cdot m/q} \Rightarrow R = \frac{1}{B} \sqrt{2U \cdot m/q} \quad (6.2)$$

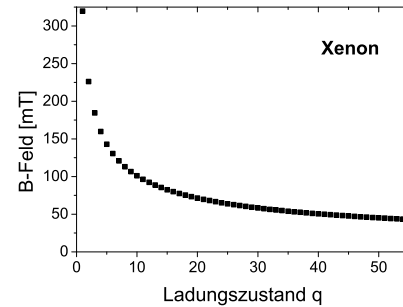
Da der Radius  $R$  nur für ein bestimmtes  $R_0$  die Ablenkung des Ionenstrahls auf das Ziel erlaubt und  $m$  durch die Wahl der Atomsorte gegeben ist, kann somit für eine feste Beschleunigungsspannung  $U$  eine Ladungstrennung vorgenommen werden, in dem das Magnetfeld  $B$  variiert wird. Da effektiv nur eine  $m/q$ -Trennung vorgenommen wird, ist zu beachten, ob es in der Ionenquelle ein gleiches Verhältnis für unterschiedliche Atomsorten geben kann (z.B.  $^{20}_{10}\text{Ne}^{1+}$  und  $^{40}_{18}\text{Ar}^{2+}$ ). Dies ist aber für den hier verwendeten Aufbau nicht gegeben, da die Ionenquelle nur mit einer Gassorte betrieben wird und der Restgasanteil zu gering ist, um signifikant zum Ionenstrom beitragen

B-Feld vs.  
Ladungszustand

zu können. In der folgenden Tabelle sind für Argon und Xenon die zu erwartenden magnetischen Flussdichten  $B$  für die einzelnen Ladungszustände bei einer angenommenen Beschleunigungsspannung  $U = 8000$  V und einem Ablenkradius  $R_0 = 461$  mm aufgetragen:



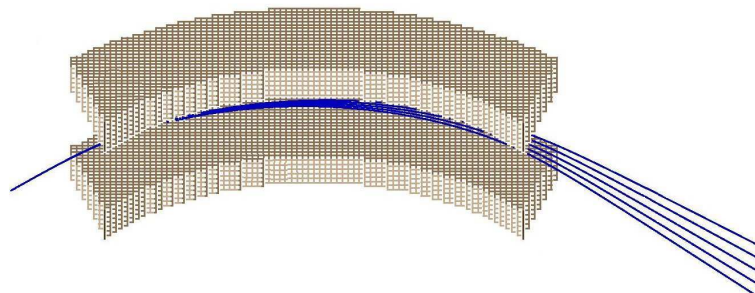
**Abbildung 6.8.:** Aufgetragen ist hier die magnetische Flussdichte  $B$ , die benötigt wird, um  $^{40}\text{Ar}^{q+}$  mit  $q \cdot 8000$  V mit  $R_0 = 461$  mm abzulenken.



**Abbildung 6.9.:** Aufgetragen ist hier die magnetische Flussdichte  $B$ , die benötigt wird, um  $^{131}\text{Xe}^{q+}$  mit  $q \cdot 8000$  V mit  $R_0 = 461$  mm abzulenken.

doppeltfokussierender  
Magnet

Verwendet wird ein doppeltfokussierender Magnet der Firma DANFYSIK, dessen ionenoptische Eigenschaften in Abbildung C.1 dargestellt sind. Eine Beschreibung der technischen Eigenschaften befindet sich in Anhang C.1.1. Wichtig für die Auslegung der Beamline sind die Fokuspunkte des Magneten, auf die die Ionenquelle abgebildet werden muss (an der Eingangsseite) und die auf die Probe abgebildet werden (an der Ausgangsseite).



**Abbildung 6.10.:** SIMION-Simulation der Ionenspuren im Magneten. In dem hier gezeigten Fall handelt es sich um einen Ionenstrahl (von links kommend) aus Ionen in fünf verschiedenen Ladungszuständen, welcher durch unterschiedliche Ablenkung im Magnetfeld in fünf einzelnen Ionenstrahlen mit jeweils nur einem Ladungszustand aufgetrennt wird.

Neben der Anforderung, dass das Magnetfeld ausreichend stark sein muss,

um auch verhältnismäßig schnelle schwere Ionen mit geringem Ladungszustand ( $^{131}\text{Xe}^{1+}$  mit 20 keV) ablenken zu können, liegt eine weitere Anforderung darin, dass zur Trennung hochgeladener Zustände voneinander ein hinreichend homogenes und präzise einstellbares, dazu zeitlich sehr stabiles Magnetfeld über einen großen Ablenkradius (hier  $R_0 = 461$  mm) erforderlich ist. Wie aus Abbildung 6.9 ersichtlich ist, sind die Differenzen in der  $B$ -Feldstärke zwischen den hohen Ladungszuständen für Xenon sehr gering ( $\Delta B$  zur Ladungstrennung von  $^{131}\text{Xe}^{44+}$  und  $^{131}\text{Xe}^{45+}$  bei einer Blendenöffnung von 1 mm im Fokus austrittsseitig: 0,538 mT).

homogenes  
stabiles  
Magnetfeld

## Blenden

Unter einer Blende versteht man allgemein eine räumliche Beschränkung für einen Durchlass. Im Falle der Beamline ist dies eine Vorrichtung, welche den Strahldurchmesser beschränken kann. In unserer Beamline kommen jeweils an den beiden Fokuspunkten (Ein- und Austritt) des Magneten Schlitzblenden zum Einsatz. Diese bestehen aus zwei Metallplättchen, die zusammen einen Schlitz bilden. Über einen Mechanismus kann dieser Schlitz in seiner Breite verstellt werden. Da die Blenden gegenüber der Beamline isoliert sind, kann, bis auf die Ungenauigkeit der Sekundärelektronen, der Ionenstrom bestimmt werden. Da der Schlitz mittig angeordnet ist, kann so der Ionenstrom auf die ideale Flugbahn mittels der Deflektoren und des Magneten justiert werden. Wird der Schlitz kleiner als der Strahldurchmesser gewählt, kann mit den Blenden die Intensität des Ionenstroms verringert werden bis hin zur Auslöschung.

Schlitzblenden

## Faradaycup

Bei diesem Bauteil handelt es sich nicht um ein ionenoptisches Element im eigentlichen Sinne. Um die Anzahl der Ionen zu bestimmen, die pro Zeiteinheit auf der Probenoberfläche auftreffen, wird vor und nach der Bestrahlung eine Referenzmessung unter identischen Bedingungen durchgeführt. Diese Messung besteht aus der Messung des elektrischen Stromes, der pro Zeiteinheit von einer Metallelektrode abfließt, die mit den Ionen bestrahlt wurde. Damit lässt sich bestimmen, wie viele Ladungseinheiten pro Zeiteinheit auftreffen. Bei dieser Art der Ionenstrommessung müssen allerdings zwei Dinge berücksichtigt werden. Zunächst muss sichergestellt sein, dass der Durchmesser des Ionenstrahls nicht größer ist als die zu bestrahlende Fläche, damit auch alle Ionen auftreffen. Dies wird sichergestellt durch eine Fokussierung des Ionenstrahls und einer ausreichend großen Auftreffsfläche. Der zweite Aspekt ist die Sekundärelektronenemission. Trifft ein (mehrfach geladenes) Ion auf Metall, so werden die Elektronen im Metall dermaßen angeregt, dass einige die Vakuumbarriere überwinden können und emittiert werden

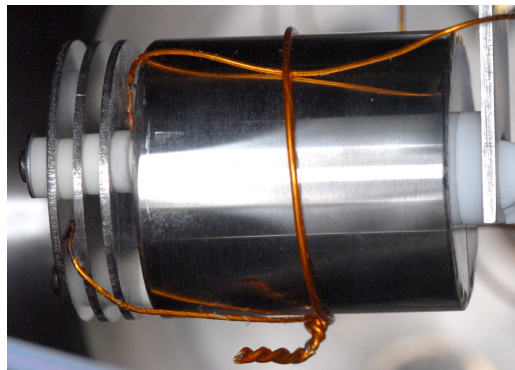
Ionenstrom-  
messung



### Sekundärelektronenunterdrückung

(vgl. Abschnitt 2.3). Diese Emission liefert einen zusätzlichen Beitrag zum gemessenen Strom, da die emittierten Elektronen das entgegengesetzte Ladungsvorzeichen zu den auftreffenden Ionen haben. Der zu messende Ionenstrom wäre also geringer als der tatsächlich gemessene Strom. Um die Sekundärelektronenemission zu unterdrücken, gibt es zwei Möglichkeiten.

Erstens kann man die beschossene Elektrode auf ein positives Potenzial legen, sodass alle emittierten Elektronen wieder zurück gezogen werden und faktisch keine Elektronenemission stattfindet. Der Nachteil dieser Methode ist allerdings, dass die anfliegenden Ionen zunächst das Gegenfeld überwinden müssen und dabei gestreut werden können. Zudem können weitere Elektronen eingefangen werden und die Messung zusätzlich verfälschen.



**Abbildung 6.11.:** Foto des direkt hinter der EBIT verwendeten *Faradaycups*. Von links kommend tritt der Ionenstrahl durch die voneinander isolierten (hier drei statt der im Text beschriebenen zwei) Lochblenden in den Metallbecher ein und wird dort aufgefangen. Die Sekundärelektronenunterdrückung wird durch eine negative Spannung auf der letzten Blende vor dem Metallbecher erreicht. Um den Ionenstrahl dadurch nicht zu beeinflussen, liegt die erste Lochblende (ganz links) auf dem Potenzial der Beamline.

Zweitens kann man einen sog. *Faradaycup* verwenden. Dieser ist so aufgebaut, dass die Ionen zunächst durch eine Lochblende fliegen. Diese Blende liegt auf dem Potenzial der Beamline und das Loch ist größer als der Strahldurchmesser. Danach fliegen die Ionen durch eine weitere Lochblende und treffen letztendlich in eine becherförmige Elektrode, die ebenfalls auf dem Potenzial der Beamline liegt. Die zweite Lochblende über dem Becher ist allerdings derart auf ein negatives Potenzial gelegt, dass alle Sekundärelektronen nicht aus dem Becher entkommen können. In der Bilanz wird in diesem Fall nur

### Abbremsung

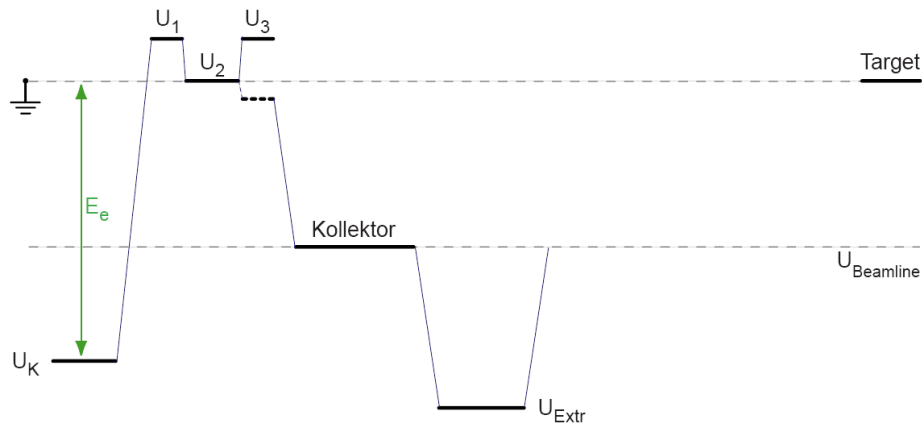
Damit die Ionen mit einer möglichst geringen Geschwindigkeit auf die beschossenen Proben treffen, muss eine Abbremsung vorgenommen werden. Dabei soll der Ionenstrahl aber weiterhin möglichst gut fokussiert und monoenergetisch bleiben. Um dies zu erreichen, kommt ein kombiniertes System aus zwei Komponenten zum Einsatz.

### fokussiert & monoenergetisch



**Der „Ionenfahrrstuhl“:** Um eine Beschleunigung der Ionen auf die zu beschießende Probe zu vermeiden, müssen die Ionen auf dem Potenzial entstehen, auf dem auch die Probe liegt. Aus experimentellen und technischen Gründen haben wir uns dafür entschieden, die Probe auf Erdpotenzial zu belassen.

Probe auf  
Erdpotenzial



**Abbildung 6.12.:** Schematische Darstellung der Potenziale in der Beamline. Die Ionen entstehen in den Driftröhren, welche auf dem Potenzial  $U_2$  liegen. Soll keine Beschleunigung auf das Target erfolgen, müssen beide das gleiche Potenzial aufweisen (aus [196]).

Denkbar wäre auch das Anlegen eines Gegenfeldes zum Abbremsen der Ionen. Dies würde aber erfordern, dass die gesamte Messelektronik, die an die Probe angeschlossen ist, mit auf das hohe Potenzial gelegt wird, was sowohl die Handhabung als auch die Messgenauigkeit stark beeinflusst. Ein weiterer Nachteil ist die Empfindlichkeit für Elektronen. Durch das Auftreffen des Ionenstrahls auf Teile der Beamline (z.B. Blenden) werden Elektronen freigesetzt, die von dem positiven Potenzial der Probe stark angezogen würden und die Messungen verfälschen könnten.

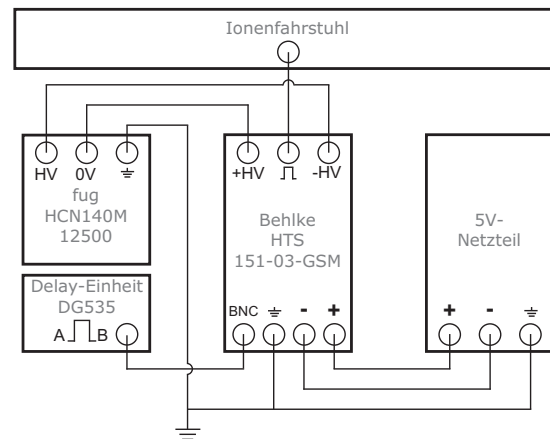
Gegenfeld

Soll die Probe auf dem Erdpotenzial belassen werden, kann die gesamte Ionenquelle mit der anschließenden Beamline auf ein erniedrigtes Potenzial gelegt werden, so dass Quelle und Probe wieder relativ zueinander auf dem gleichen Potenzial liegen. Dieser Fall ist in Abbildung 6.12 gezeigt. Da die Driftröhren gegenüber der Ionenquelle auf dem Potenzial  $U_0$  liegen, müssen Quelle und Beamline relativ zum Erdpotenzial um  $-U_0$  erniedrigt werden. Da  $U_0$  in der Größenordnung von 10 kV liegt, würde dies einen erheblichen technischen Aufwand bedeuten.

Beamline  
auf  $-U_0$

Da es sich bei der DREEBIT um eine gepulste Ionenquelle handelt, werden einzelne Ionenpakete einer gewissen räumlichen Ausdehnung extrahiert. Es

Ionenpakete



**Abbildung 6.13:** Gezeigt ist hier die schematische Verkabelung der Versorgung des Ionenfahrstuhls. Der Behlke-HV-Schalter wird von einer Delay-Einheit angesteuert, die wiederum mit dem Trigger der EBIT verbunden ist (nicht eingezeichnet). Das Hochspannungsnetzgerät muss in der Art an den HV-Schalter angeschlossen werden, dass dieser ein negatives Spannungssignal ausgibt.

reicht somit aus, nur einen Teil der Beamline auf das erniedrigte Potenzial zu legen, wenn dieser Teil gerade von dem Ionenpaket passiert wird. Idealerweise muss auch nur der Teil, welcher sich direkt vor der Abbremslinse (siehe folgender Abschnitt) befindet, beim Durchfliegen des Ionenpaketes kurzzeitig um  $U_0$  erniedrigt werden. Die Quelle liefert mit der Schaltung der Fallenspannung selber einen Trigger. Nach einer festen Flugzeit, je nach  $U_0$ , Ladungszustand und Masse der Ionen, erreicht das Ionenpaket den Bereich vor der Abbremslinse, in dem das Potenzial geschaltet werden soll. Genau in diesem Bereich vor der Abbremslinse durchfliegen die Ionen ein Rohr, dass, sobald das gesamte Ionenpaket in dem Rohr ist, von einem HV-Schalter (Beschreibung siehe Abschnitt C.1.2) auf  $-U_0$  geschaltet wird. Dieses Rohr wird bildlich als *Ionenfahrstuhl* bezeichnet, da die Ionen hier, ohne eine Veränderung der Strahleigenschaften, auf ein anderes Potenzial *hinab gezogen* werden.

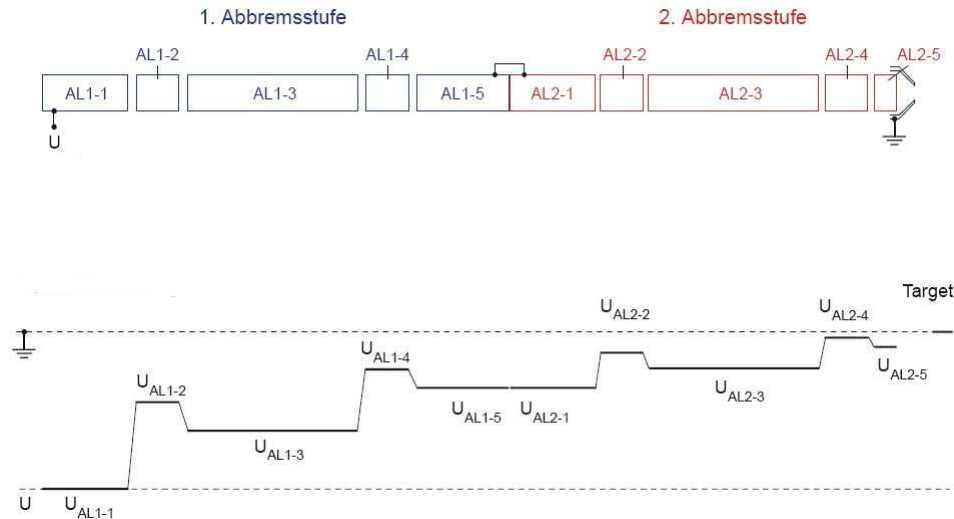
Ionenfahrstuhl

HV-Schalter

Delay-Einheit

Die Schaltung des Potenzials für den Ionenfahrstuhl wird durch einen HV-Schalter der Firma Behlke vom Typ HTS-151-03-GSM vorgenommen, da dieser die benötigten Schaltzeiten aufweist und eine ausreichend große Spannung schalten kann. Diese Hochspannung wird durch ein Netzteil der Firma fug vom Typ HCN140M-12500 mit einer maximalen Spannung von 12500 V erzeugt. Ein anderes Netzteil mit 5 V dient der Versorgung des Schalters. Die zeitliche Steuerung wird durch eine Delay-Einheit DG535 der Firma Stanford Research Inc. vorgenommen. Diese ist an den Trigger der EBIT-Versorgung angeschlossen, der ein Rechtecksignal liefert, welches die Absenkung des axialen Potenzials zur Beamline hin (und damit die Öffnung der Potenzialfalle) angibt. Als Zeitpunkt A zum Einschalten der Spannung am Flugrohr dient die Öffnung der Falle plus die Flugzeit der Ionen von der EBIT bis zum Flugrohr. Als Zeitpunkt B zum Ausschalten der Spannung dient der Zeitpunkt A plus die Zeit, die vergehen muss, damit das letzte Ion das Flugrohr verlassen hat. Die Zeitdauer, in der das Flugrohr auf dem Potenzial  $-U_0$  gehalten wird, kann über den Zeitpunkt B hinaus großzügig

gewählt werden, da die Zeitabstände zwischen den Zeitpunkten  $A$  groß ist im Vergleich zu den Abständen  $A - B$  und dadurch sicher gestellt wird, dass die Veränderung zum Schaltzeitpunkt  $B$  keinen Einfluss mehr auf die Ionen hat.



**Abbildung 6.14.:** Gezeigt sind die jeweils fünf Linsenelemente der beiden Abbremmsstufen (oben) und das Potenzielschema für die Abbremmung. Dabei werden die Potenziale so gewählt, dass die Ionen schrittweise vom Potenzial des Fahrstuhls (hier mit  $U$  bezeichnet) zum Potenzial des Targets (Erddpotenzial) „ansteigen“ müssen (aus [197]).

**Die Abbremmslinse:** Direkt an den Ionenfahrstuhl, hinter einer verstellbaren Schlitzblende, schließt sich direkt die Abbremmslinse an. Diese Einrichtung hat die Aufgabe, die Ionen, welche sich jetzt auf dem Potenzial des Ionenfahrstuhls befinden, in relativ kleinen Schritten und wohl fokussiert auf das Potenzial der Probe zu bringen. Da sich der Ionenfahrstuhl typischerweise auf  $-U_0$  befindet und die Probe auf dem Erddpotenzial mit  $U_{\text{erd}} = 0 \text{ V}$ , werden die Ionen Schritt für Schritt abgebremst. Über die Verhältnisse der Spannungen in der Abbremmslinse untereinander werden sowohl das Abbremmsverhalten als auch die ionenoptischen Eigenschaften bestimmt. Ein Beispiel dafür zeigt die Abbildung 6.15, in der die Ionentrajektorien innerhalb der einzelnen Potenziale der Abbremmslinse dargestellt sind.

schrittweise  
Abbremsung

Ein Vorläufer der von uns verwendeten Abbremmslinse [198, 199] und das Prinzip zur Abbremmung beruhen auf Berechnungen, die ursprünglich mit einem Computerprogramm namens *SAM-P* [200] durchgeführt wurden. Die von uns verwendete Abbremmslinse [201] wurde von der DREEBIT GmbH beschafft und entspricht im Prinzip einem weiterentwickelten System, wie es

zweistufig

in [202] beschrieben ist, allerdings zweistufig. Um möglichst Abweichungen in der Abbremsung für einzelne Ionen zu vermeiden, sind in jeder der beiden Stufen die Verhältnisse Länge zu Durchmesser für die einzelnen Linsenelemente mit jeweils 2,1,4,1,2 gewählt [203]. Das letzte Element der ersten und das erste Element der hinteren Stufe sind dabei allerdings kurzgeschlossen und bilden zusammen ein Element. Abgeschlossen wird die Abbremslinse zum Target hin von einer Abschirmung auf Erddpotenzial.

Abbremsung  
 $\Leftrightarrow$  Fokus

Eine mechanische Verstellung der Abbremslinse ist nicht vorgesehen, obwohl dies sinnvoll sein kann, da beim Anlegen veränderter Potenziale der Fokus verschoben wird. Um z.B. eine stärkere Abbremsung zu erreichen, wird sich der Fokus (nach SIMION-Berechnungen) näher zur Abbremslinse hin verschieben. Sowohl Abbremsung als auch Fokus sind miteinander korreliert und können nicht beliebig voneinander gewählt werden. Dies kann allerdings durch die Verstellmöglichkeiten des Manipulators kompensiert werden. Ein Verschieben der gesamten UHV-Kammer, in der die Bestrahlung stattfindet, ist ebenfalls möglich, da zur Beamline hin ein Faltenbalg montiert ist und das Tragegestell der Kammer diese Verschiebung ermöglicht.

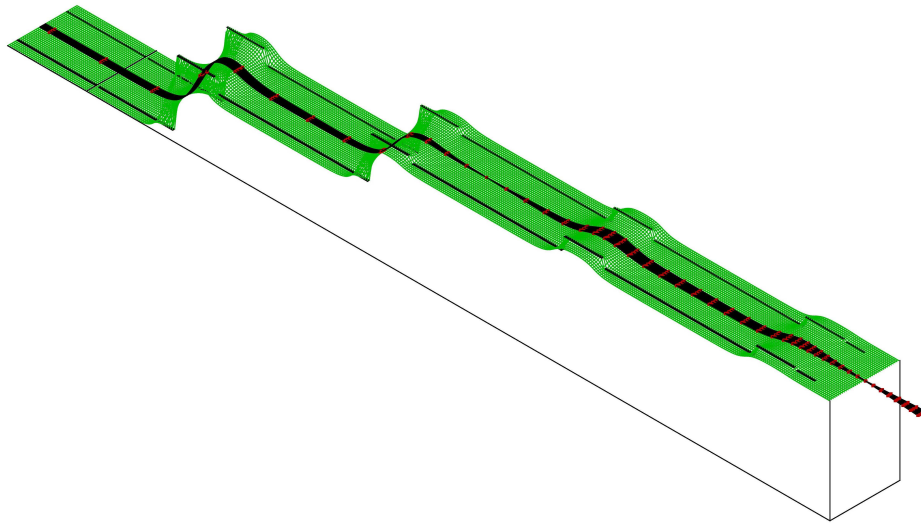
Die Ansteuerung der Linse erfolgt über je ein Netzteil für jedes Element. Diese einzelnen Netzteile wiederum werden über einen CAN-Bus zentral von einem Rechner mit entsprechender Software aus gesteuert. Dies erlaubt eine vereinfachte Bedienung, die schnell und übersichtlich von einer einzelnen Person vorgenommen werden kann. Eine parallele Simulation der Ionenbahnen mit SIMION erlaubt direkt Vorhersagen über das den angelegten Potenzialen entsprechende Verhalten.

Flugrohr auf  
 $+U_{\text{accel}}$

**Beschleunigung der Ionen:** Analog zur Abbremsung ist mit dem Aufbau auch eine Beschleunigung der Ionen möglich. Dazu wird das Flugrohr des Ionenfahrschuhes auf eine Spannung  $+U_{\text{accel}}$  geschaltet und ein Element der Abbremslinse nur als Einzellinse verwendet. Die Beschleunigung der Ionen erfolgt auf die Probe hin aufgrund ihrer Ladung, da sie von einem positiven Potenzial  $U_{\text{accel}} + U_0$  kommend als positiv geladene Teilchen auf ein neutrales Erddpotenzial zufliegen. Dabei ist das Potenzial  $U_{\text{accel}}$  aus physikalischer Sicht keiner Beschränkung unterworfen, sondern ist nur durch den Aufbau beschränkt. Diese Möglichkeit soll an dieser Stelle aber nur der Vollständigkeit halber erwähnt werden, da es möglich ist die Ionen zu beschleunigen, für diese Arbeit aber weniger wichtig ist.

## 6.4. Zeitlicher Ablaufplan

Da es sich hier, wie schon erwähnt, um eine gepulste Ionenquelle handelt, müssen alle Schritte der Steuerung und Messung zeitlich auf die Pulse ab-

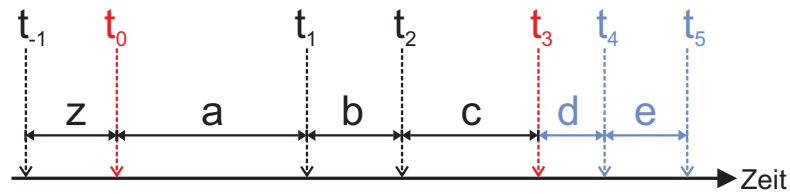


**Abbildung 6.15.:** Darstellung der Iontrajektorien (schwarz) in der Potenziallandschaft (grün). Die roten Punkte stellen Markierungen für konstante Zeitschritte von  $1 \mu\text{s}$  dar. Die untere Niveau entspricht  $-U_0 = 8 \text{ kV}$ , das oberste Niveau  $U_{\text{erd}} = 0 \text{ V}$ .

gestimmt werden. Die meisten Potenziale liegen die gesamte Zeit über unverändert an und müssen nicht berücksichtigt werden. Für den Ionenfahrstuhl kommt es sehrwohl auf eine genaue zeitliche Abstimmung an. Der Zeitpunkt, an dem in der Ionenquelle das axiale Potenzial zur Extraktion abgesenkt wird, sei  $t_0 = 0$ . Dieser Zeitpunkt kann als Trigger an der Quellensteuerung abgegriffen werden und dient als Taktgeber für die angeschlossene *Delay*-Einheit. Berücksichtigt man die Länge der Beamline von der Quelle bis zum Ionenfahrstuhl und die Geschwindigkeit der Ionen, so ergibt sich der Zeitpunkt  $A$  bzw.  $t_2$ , an dem der Ionenfahrstuhl eingeschaltet wird. Dies wurde bereits in Abschnitt 6.3.2 erläutert.

$t_0 = 0$  s:  
Fallenöffnung

Entsprechend der Geschwindigkeit der Ionen ändern sich die Zeitspannen und -punkte bei der Steuerung der Beamline. Dabei muss der Begriff Zeitpunkt mit Bedacht gewählt werden, da das Ionenpaket eine räumliche und damit auch eine zeitliche Ausdehnung besitzt. Die angenommene Ionenpulslänge von  $0,4 - 1 \mu\text{s}$  liegt in der Größenordnung der zu beachtenden Zeitspannen (a-e, siehe Abb. 6.16). Alle Schaltungen, z.B. die des **Behlke**-Schalters, vollziehen sich in deutlich geringeren Zeitspannen (wenige Nanosekunden) und können deshalb als Zeitpunkte ohne Ausdehnung angesehen werden.



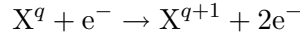
**Abbildung 6.16.:** Zeitlicher Ablaufplan der Ionenbestrahlung an der Beamline: Zum Zeitpunkt  $t_{-1}$  wird die Potenzialfalle in der EBIT für die Dauer  $z$  geschlossen, um an  $t_0$  wieder geöffnet zu werden. Nach der Extraktion der Ionen durchfliegen diese die Beamline ( $a$ ) und erreichen an  $t_1$  den Ionenfahrstuhl. Nachdem das letzte Ion in den Fahrstuhl gelangt ist, wird dieser an  $t_2$  auf das Potenzial  $-U_0$  geschaltet. Nach der Abbremsung ( $c$ ) treffen die Ionen an  $t_3$  auf die Probe auf. Geplant ist, dass die Sekundärionen nach dem Auslösen aus der Probenoberfläche an  $t_4$  nachionisiert werden und an  $t_5$  im ToF-Massenspektrometer nachgewiesen werden.

Für die Bestrahlung und die Messung der internen Elektronenemission in den MIMs wird keine spezielle Regelung benötigt, da dank eines Strom-Spannungs-Wandlers die entsprechenden Spannungen von einem Speicheroszilloskops aufgezeichnet werden, welches durch das eingehende Messignal getriggert wird. Bei der Bestrahlung weiterer Proben treten keine zeitkritischen Ereignisse auf. Geplant ist der Nachweis der zerstäubten Teilchen nach dem Ioneneinschlag. Da eine Ionisierung der zerstäubten Neutralteilchen mit einem Laser erfolgen wird, ist sowohl für den Nachweis mittels *Time-of-Flight*-Massenspektrometers als auch für den gepulsten Laser eine zeitlich exakte Ansteuerung wichtig. Dies ist bereits im Ablaufplan (blau dargestellt in Abb. 6.16) und im Aufbau der Beamline berücksichtigt worden. So kann die verwendete Delay-Einheit DG535 nicht nur den Ionenfahrstuhl ansteuern, sondern auch das ToF-Massenspektrometer. Damit sind alle kritischen Zeitpunkte direkt vom Triggersignal der EBIT abhängig und alle Zeitpunkte nach  $t_0$  werden von einem Gerät gesteuert.

## A. Die Dresden-EBIT

Das Prinzip einer EBIT beruht auf der Ionisierung durch Elektronenstoß:

Elektronenstoßionisierung



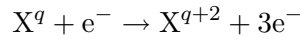
Dabei trifft ein hochdichter beschleunigter Elektronenstrahl auf zunächst neutrale Atome. Dieser Elektronenstrahl ist nahezu monoenergetisch [204]. Im Arbeitsbereich der Ionenquelle wird der Elektronenstrahl mittels eines axialsymmetrischen Magnetfelds (250 mT auf der Achse) zweier SmCo-Permanentmagnetringe auf eine Stromdichte von  $\leq 250 \text{ Acm}^{-2}$  bei maximal 50 mA komprimiert. Damit kann ein Ionisationsfaktor von bis zu  $5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-2}$  erreicht werden. Dieser Ionisierungsfaktor  $\Upsilon$  gibt an, welcher Ladungszustand maximal mit der Ionenquelle erreicht werden kann. Er ist das Produkt aus der Elektronenstromdichte  $j_e = v_e \cdot n_e$  und der sog. charakteristischen Ionisationszeit  $\tau_q$ :

$$\Upsilon = j_e \tau_q = \sum_{k=1}^q \frac{1}{\sigma_k} \quad (\text{A.1})$$

Dabei stellt  $\sigma_k$  den Ionisations- bzw. Wirkungsquerschnitt für den Übergang  $(k-1) \rightarrow k$ , bis schließlich der Ladungszustand  $q$  erreicht wird. dieser wird oft mit der empirischen *Lotz-Formel* beschrieben [205]:

$$\sigma_{qj} = a_{qj} g_{qj} \frac{\ln(E_e/I_{qj})}{E_e I_{qj}} \left[ 1 - b_{qj} \exp \left[ -c_{qj} \left( \frac{E_e}{I_{qj}} - 1 \right) \right] \right] \quad (\text{A.2})$$

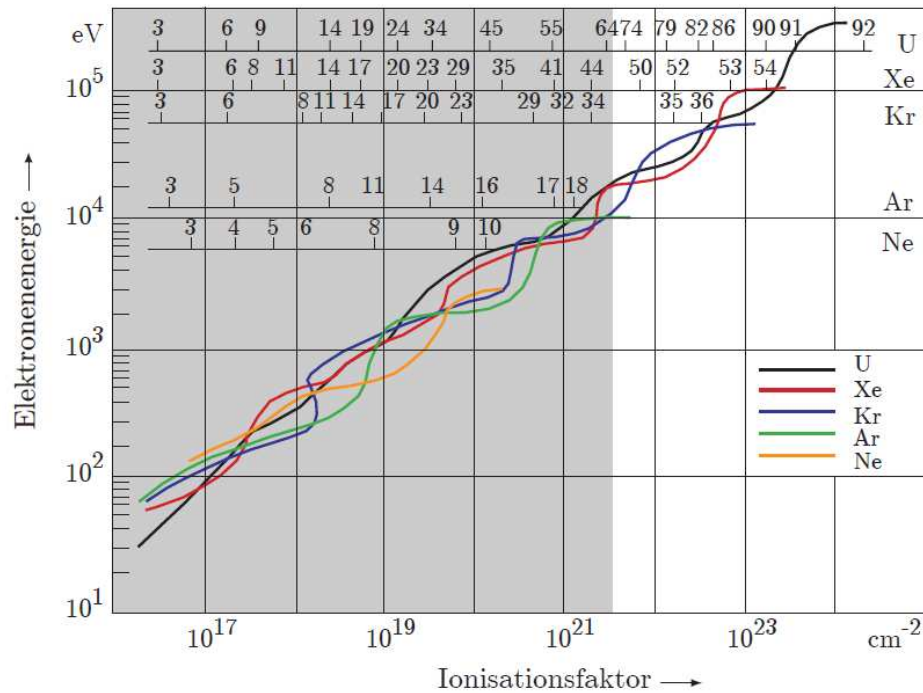
Dabei ist  $I_{qj}$  die Ionisationsenergie,  $g_{qj}$  die Besetzungszahl der betrachteten Schale  $j$  und  $E_e$  die kinetische Elektronenenergie. Die Parameter  $a_{qj}$ ,  $b_{qj}$  und  $c_{qj}$  sind tabellarisierte Konstanten und haben für hochgeladene Ionen die Werte  $a_{qj} = 4, 5 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ eV}^2$  und  $b_{qj} = c_{qj} = 0$ . Ein weiterer denkbarer Prozess ist die Mehrfachionisation, insbesondere die Doppelionisation:



Dieser Prozess kann mit folgender empirischer Formel beschrieben werden [208]:

$$\sigma_{q \rightarrow q+2}(E_e) = \frac{42,6 \cdot 10^{-14} \text{ eV}^2}{E_e (I_q + I_{q+1})} \cdot \ln \frac{E_e}{I_q + I_{q+1}} \quad (\text{A.3})$$





**Abbildung A.1.:** Der Zusammenhang zwischen Ionisationsfaktor und der Elektronenenergie. Im oberen Bereich sind die erreichbaren Ladungszustände für verschiedene Elemente gezeigt. Der grau unterlegte Bereich zeigt den Arbeitsbereich der Dresden-EBIT (aus [206], Daten aus [207])

Neben dem Ionisierungsfaktor ist die Energie der Elektronen in dem Elektronenstrahl der Parameter, welcher einen Einfluss auf die erreichbaren Ladungszustände hat. Übertrifft die Energie der Elektronen aus dem Strahl die Bindungsenergie eines Elektrons des Atoms, so kann dieses durch eine Impulsübertragung einen Impuls erhalten, so dass es danach eine Energie besitzt, welche die Bindungsenergie übersteigt. In Abbildung A.1 ist das Verhältnis zwischen Ionisationsfaktor und Elektronenenergie gezeigt, welches für die jeweiligen Elemente erforderlich ist. Es wurde gezeigt, dass der maximale Ionisationsquerschnitt erreicht wird bei ungefähr der 2,7-fachen Elektronenbindungsenergie [206].

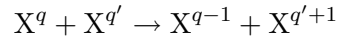
Im Vergleich mit der Elektronenstoßionisierung spielt der Ionisierung durch Photonen eine untergeordnete Rolle und kann hier vernachlässigt werden.

Entgegengesetzt zur Ionisierung gibt es drei Arten von Rekombinationsprozessen, die eine Verringerung des Ladungszustandes bewirken (und damit unerwünscht sind):

- strahlende Rekombination:  $X^q + e^- \rightarrow X^{q-1} + h\nu$ ,

- Dreikörperrekombination:  $X^q + 2e^- \rightarrow X^{q-1} + e^-$  und
- dieelektronische Rekomb.:  $X^q + e^- \rightarrow [X^{(q-1)+}]^* \rightarrow X^{q-1} + h\nu$ .

Der dominierenden Rekombinationsprozess in der Dresden-EBIT (und damit die limitierende Größe) ist der Ionenladungsaustausch (vgl. Dreikörperrekombination), d.h. der Übergang eines Elektrons von einem niedriger geladenen Ions bzw. neutralen Atoms auf ein hochgeladenes Ion:

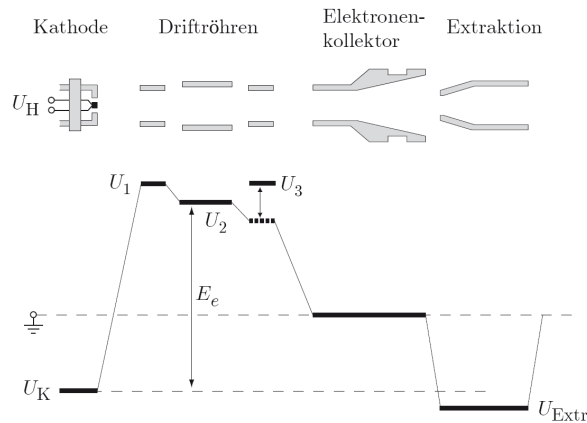


Der Querschnitt für diesen Ladungsaustausch kann wie folgt abgeschätzt werden [209]:

$$\sigma_{q \rightarrow q-1}/\text{cm}^2 = 1,43 \cdot 10^{-12} q^{1,17} (I/\text{eV})^{-2,76} \quad (\text{A.4})$$

Das Erreichen höchster Ladungszustände erfordert demnach einen geringen Gasdruck in der Quelle (typisch  $2 \cdot 10^{-10}$  mbar), um die Rekombinationsrate durch Minimierung der Stöße zwischen Ionen und Restgas zu verringern.

Durch die strahlende Rekombination kommt es zur Emission von Röntgenstrahlung. Abgesehen vom Verlust der hohen Ladungszustände kann diese Emission dazu genutzt werden, um die in der EBIT vorhandenen Ladungszustände zu ermitteln.



höchste Ladungszustände

**Abbildung A.2.:** Anordnung der für die Ionenerzeugung relevanten Bauteile innerhalb der Dresden-EBIT (oben) und Potenzialschema (unten) [206].

Die eigentliche Ionsisierung erfolgt in einer Potenzialfalle (den sog. Driftröhren), die radial durch Permanentmagnete und axial durch elektrische Potentiale gebildet wird. Das Magnetfeld hat neben der Potenzialfalle zudem den Effekt, dass der Elektronenstrahl durch dieses Magnetfeld im fokussiert wird. Über ein Feindosierventil wird das zu ionisierende Gas eingelassen. Bei einem Basisdruck in der EBIT von  $1\text{--}5 \cdot 10^{-11}$  mbar wird, je nach gewünschtem Ladungszustand, von  $2 \cdot 10^{-10}$  bis  $1 \cdot 10^{-8}$  mbar Gas eingelassen. Gegenüber der Beamline und der Probe befinden sich die Driftröhren auf dem Potenzial  $U_0$ . Die kinetische Energie der Ionen in der Beamline und beim Auftreffen auf die Probe (falls keine weitere Abbremsung oder Beschleunigung erfolgt) ist demnach  $E_{\text{kin}} = U_0 \cdot q \cdot e$ . Da  $U_0$  in der Größenordnung von

10 kV liegt, können für HCI (z.B.  $\text{Xe}^{40+}$ ) kinetische Energien von 400 keV und mehr erzielt werden. Dementsprechend wird es für hochgeladene Ionen mit zunehmendem Ladungszustand schwieriger, auf eine möglichst geringe Geschwindigkeit abgebremst zu werden.

#### Extraktion der Ionen

Durch zeitweises Absenken des axialen Potentials beamlineseitig ist es möglich, die Ionen aus der Quelle zu extrahieren. Dies führt zu einem Ionenpuls mit einer typischen Länge von  $2 \mu\text{s}$  und einer Intensität von bis zu einigen  $\mu\text{A}$ . Die Anzahl der Ionen im Puls kann durch die Tiefe der Potenzialfalle innerhalb gewisser Grenzen gewählt werden. Allerdings ist es für mich schwer, die wahre zeitliche Länge zu bestimmen, da es Anzeichen gibt, dass die verwendeten Messverstärker eine gewisse Ansteigs- und Abfallzeit aufweisen, was zu einer Verbreiterung in der Darstellung des Ionenpulses führt. Somit ist diese Zeitangabe als ein Maximum zu sehen. Eine wahre Bestimmung der zeitlichen Ausdehnung müsste auf andere Weise erfolgen und ist schon von anderer Seite an der GSI durchgeführt worden. Dabei wurden mittels eines *Choppers* Ionenpulse von einigen hundert ns ermittelt [192].

#### Ionenpulse

#### leaky mode

Eine alternative Betriebsart zum gepulsten Betriebsart ist der sog. *leaky mode*. Hierbei werden die axialen Potentiale konstant gehalten. Allerdings ist das Potenzial zur Beamline hin etwas niedriger gewählt als das der anderen Seite. In diesem Fall erfolgt die Extraktion der Ionen durch eine Art Überlaufen der Falle. Da die Verweildauer der Ionen in der Falle in dieser Betriebsart nur indirekt durch die Höhe der angelegten Potentiale bestimmt werden kann, lassen sich die Ladungsverteilungen nicht direkt kontrollieren. Allgemein werden niedrige bis mittlere Ladungszustände bei einer im Vergleich zum gepulsten Betrieb breiteren Ladungsverteilung erreicht.

Welche Ladungszustände erreicht werden können, hängt neben der verwendeten Gasart davon ab, welcher Zustand zwischen Ionisierung und Rekombination erreicht wird. Je dichter und intensiver der Elektronenstrahl ist, desto mehr Ionen werden durch Elektronenstoß ionisiert. Je höher die Energie der Elektronen ist, desto höhere Bindungsenergien können aufgebrochen und höhere Ladungszustände erreicht werden. Andererseits ist der Gasdruck in der Ionenauelle (Restgas und eingelassenes Gas) dafür entscheidend, wie die hochgeladenen Ionen durch Wechselwirkung mit niedriggeladenen Ionen oder neutralen Atomen rekombinieren. Das Erreichen höchster Ladungszustände (z.B.  $\text{Xe}^{45+}$ ) ist nur bei geringem Druck ( $2 \cdot 10^{-10}$  mbar) in der Quelle möglich. Dementsprechend gering ist auch die Intensität des extrahierten Ionenstrahls.

Außerhalb der Fallenregion sorgt in Richtung Beamline eine Ringelektrode mit einem angelegten Extraktionspotential dafür, dass die Ionen zu einem Strahl gebündelt werden. Damit kann eine Anpassung an die Beamline erfolgen, welche dann diesen Ionenstrahl auf die zu bestrahlende Probe abbildet.

## B. Das Vakuumsystem der HICS-Beamline

Die Erzeugung einer ausreichenden Vakuumgebung ist für die Erzeugung von hoch geladenen Ionen und die daran anschließenden Experimente notwendig, da die Ionen durch Stöße mit Gasatomen oder –molekülen Elektronen einfangen und rekombinieren.

Das Vorvakuum wird mit Drehschieberpumpen in einem separaten Pumpenraum erzeugt. Über Rohrleitungen wird dies im Labor zum Anschluss von Turbomolekularpumpen zur Verfügung gestellt. Dabei wird im Labor ein Enddruck in der Größenordnung von  $10^{-2}$  mbar erreicht.

Eine schematische Übersicht über das gesamte Vakuumsystem der HICS-Beamline ist in Abbildung B.1 dargestellt.

Das für den Betrieb der Apparatur benötigte Ultrahochvakuum kann mit handelsüblichen Geräten zur UHV-Erzeugung (Turbomolekularpumpen) und -messung (Ionisationsmanometer nach Bayard-Alpert) realisiert werden. Dabei wird in der Beamline ein Druck von  $< 10^{-9}$  mbar erreicht. Die Beamline ist in drei mit Schieberventilen voneinander trennbare Abschnitte unterteilt, welche jeweils über eine Turbomolekularpumpe mit Belüftungsmöglichkeit und Vakuummessung verfügen. Eine Besonderheit stellt dabei die Ionenquelle dar, in der ein Druck von  $< 3 \cdot 10^{-11}$  mbar erreicht wird. Hierfür wurden zwei Turbomolekularpumpen hintereinander in Reihe verbaut. Dabei stellt eine Pumpe eine hohe Pumpleistung zur Verfügung (in Abbildung 6.1 zu sehen), während die andere ein schnell drehendes Modell (Rotationsfrequenz 1500 Hz) ist, um auch leichte Elemente des verbleibenden Restgases abpumpen zu können. Die Vakuummessung erfolgt an der EBIT mit einer Kaltkathodenmessröhre, da diese keine Elektronen emittiert und dadurch die Ionenerzeugung irritiert. Das Magnetfeld der Messröhre erwies sich als nicht hinderlich.

Ultrahoch-  
vakuum

Der Druckunterschied zwischen EBIT und der direkt daran anschließenden Beamline erwies sich als nicht hinderlich, da aufgrund der kleinen Austrittsöffnung der EBIT-Extraktion ein dermaßen geringer Leitwert zwischen den beiden Rezipienten besteht, dass ein Druckunterschied zwischen den beiden benachbarten Vakuumkammern von  $> 10^3$  (vgl. der Vakuumwerte in der

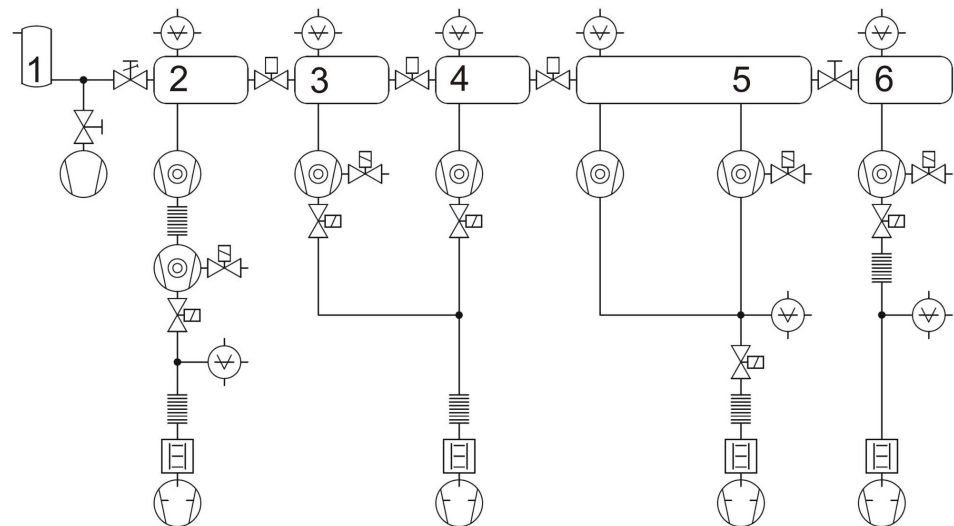
EBIT und in der Beamline) problemlos möglich ist.

Um mögliche Fehler im Betrieb oder Einschränkungen durch gewolltes oder ungewolltes Belüften der Beamline weitestmöglich einzugrenzen, ist die Apparatur durch UHV-Schieberventile in einzelne Abschnitte bzw. Rezipienten unterteilt, welche alle mit einer eigenen Turbomolekularpumpe und Vakuummessung ausgestattet sind. Lediglich der Bereich hinter dem Magneten, von der EBIT aus betrachtet, konnte nicht unterteilt werden, da aus ionenoptischen Gründen der Ionenfahrstuhl und die Abbremslinse derart nah beieinander angeordnet wurden, dass kein Platz für ein Schieberventil vorhanden ist.

Zur Belüftung sind alle einzelnen Rezipienten mit einem Flutventil an einer Turbomolekularpumpe versehen. Um ein Eindringen von Luftfeuchtigkeit zu vermeiden, erfolgt die Belüftung mit Stickstoff bei einem absoluten Druck von 1,3 bar. Die Belüftung mit Stickstoff gewährt zudem ein schnelleres Abpumpen des eingelassenen Gases, als es bei Luft der Fall wäre. So kann z.B. in der EBIT innerhalb von 24 Stunden nach dem Start der Pumpen bei Normaldruck (1013 mbar) ein Druck kleiner als  $1 \cdot 10^{-9}$  mbar erreicht werden.

#### Schutzsystem

Eine Überwachung des Vor- und Ultrahochvakuums wird über ein Schutzsystem erfolgen, um einen sicheren Betrieb der Apparatur zu gewährleisten und Schäden an den verbauten Geräten zu vermeiden.



**Abbildung B.1.:** Gezeigt ist das Vakuumschema der HICS-Beamline mit folgenden Bezeichnungen: 1: Druckbehälter für das zu ionisierende Gas, 2: EBIT, 3: Kreuz 1, 4: Vakuumkammer des Magneten, 5: Ionenfahrstuhl und Bestrahlungskammer, 6: Präparationskammer

## C. Verwendete Geräte

In diesem Abschnitt beschreibe ich Geräte, die nicht als Standard in einem Labor anzusehen sind. Für das Experiment waren diese Geräte allerdings unerlässlich. Da eine Kenntnis des Experiments oftmals besser ist bei einer Kenntnis der Geräte, möchte ich hier kurz auf die jeweiligen Eigenschaften eingehen.

### C.1. Geräte, die an oder in der Beamline verbaut wurden

Neben den Elementen der Ionenoptik, die schon in Abschnitt 6.3 beschrieben wurden, werde ich hier kurz einige Geräte beschreiben, deren Verwendung die Experimente in der beschriebenen Art und Weise erst ermöglicht haben.

#### C.1.1. Der Ablenkmagnet

Zur Ladungstrennung wurde in der Beamline ein Gerät der Firma DANFY-SIK eingesetzt.

Ladungstrennung

$I_{\max}$	147 A
Ablenkradius $R_0$	461 mm
$U(I_{\max})$	20 V
Energieverbrauch	2,94 kW
$B_{\max}$	0,4 T
$dB/B$ (gemessen)	$2,5 \cdot 10^{-4}$
Polabstand	50 mm
Anzahl der Windungen	112

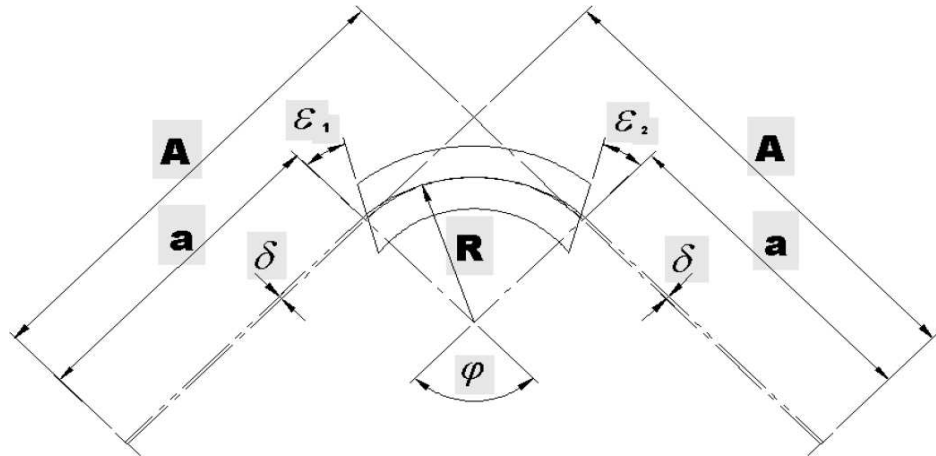
Bei dem Magneten handelt es sich um ein Modell, welches speziell nach den Anforderungen der in der Dresden-EBIT produzierten Ionen produziert wurde. Die Eckpunkte der erforderlichen Parameter waren einerseits die Ablenkung relativ schwerer, schneller, niedrig geladener Ionen ( $^{131}\text{Xe}^{1+}$  mit 20 keV), was ein hohes Magnetfeld erfordert, und andererseits das Auflösungsvermögen hoher Ladungszustände bei niedrigen Geschwindigkeiten (Auflösung zwischen  $^{131}\text{Xe}^{44+}$  und  $^{131}\text{Xe}^{45+}$  mit 5 keV), was ein niedrigeres, aber sehr homogenes Magnetfeld mit sehr präziser

Auflösungsvermögen hoher Ladungszustände

und stabiler Steuerung erfordert.

Die elektrische Versorgung des Magneten erfolgt mit einem Netzteil vom Typ DANFYSIK 8500, welches maximal 160 A bei 25 V liefert. Die Stabilität des maximalen Stroms wird vom Hersteller mit  $\pm 10$  ppm über acht Stunden ( $\pm 3$  ppm über 30 Minuten) angegeben. Um einen stabilen Betrieb zu erreichen, wird nach dem Einschalten eine Aufwärmzeit von 30 Minuten erforderlich, um thermische Effekte ausschließen zu können.

Die Steuerung des Magneten erfolgt wahlweise über ein Bedienfeld am Netzteil (Betriebsmodus „LOC“) oder wahlweise über die eingebaute RS485-Schnittstelle (Betriebsmodus „REM“). In diesem Experiment wurde der Magnet von einem LabView-Programm auf einem Steuerrechner über die Schnittstelle gesteuert. Dadurch konnte die Aufnahme von Extraktionsspektren automatisiert und die Spektren mit der maximalen Auflösung aufgenommen werden.



**Abbildung C.1.:** Schema der ionenoptischen Eigenschaften des Ablenkmagneten zur Ladungstrennung. Daten: Ablenkradius  $R = 461$  mm, Ablenkwinkel  $\phi = 90^\circ$ , Ein- und Austrittswinkel  $\epsilon = 28,5^\circ$ , Abstand Fokus – Magnet  $a = 1008$  mm, Abstand der Polschuhe  $d = 50$  mm



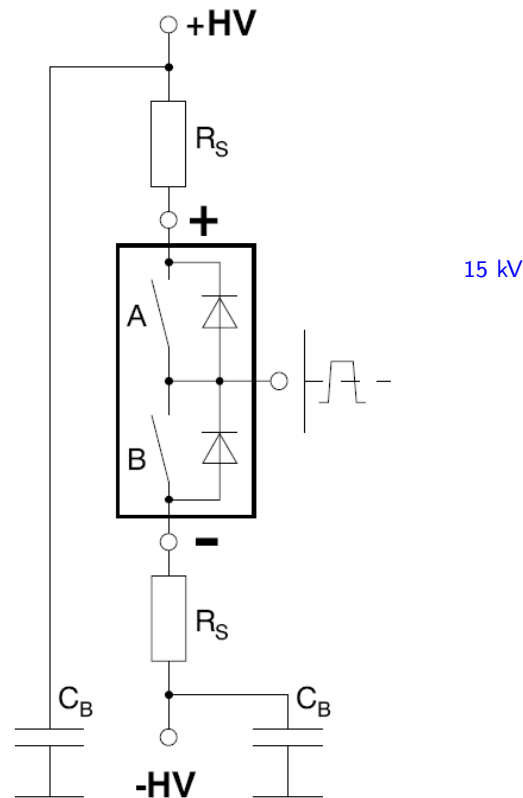
### C.1.2. Der HV-Schalter des Ionenfahrstuhls

Bei dem Schalter für den Ionenfahrstuhl handelt es sich um das Modell HTS-151-03-GSM der Firma Behlke. Dieses Modell wurde gewählt, weil es folgende Eigenschaften aufweisen muss:

**Spannung:** Die benötigte Spannung für den Ionenfahrstuhl ergibt sich aus dem Driftröhrenpotenzial  $U_0$ . Dies kann nach Herstellerangaben bis zu 20 kV entsprechen, liegt aber bei den Versuchen in dieser Arbeit unter 10 kV. Deswegen wurde ein Schalter gewählt, der bis zu 15 kV schalten kann.

**Schaltzeit:** Die Zeit, in der das Potenzial des Ionenfahrstuhls von 0 auf  $-U_0$  abgesenkt werden muss, sollte möglichst kurz sein, damit das Flugrohr für den Fahrstuhl nicht allzu lang gewählt werden muss. Es muss sicher gestellt sein, dass die am Flugrohr anliegende Spannung beim Einfliegen des letzten Ions 0 V und beim Verlassen des ersten Ions  $-U_0$  beträgt, damit auch alle Ionen abgebremst werden, ohne die Strahleigenschaften zu verändern. Die Kapazität des Flugrohres liegt bei ca. 100 pF. Diese Kapazität vermag der Behlke-Schalter in  $\approx 20$  ns auf eine Spannung von  $-U_0 = 10$  kV zu schalten.

**Wiederholungsrate:** Da im gepulsten Betrieb Wiederholungsraten zwischen 0,2 und 100 Hz möglich sind, muss der Schalter für jeden Ionenpuls wieder das Flugrohr auf  $-U_0$  schalten können. Ein HV-Netzteil mit ausreichender Spannung vorausgesetzt, kann dies mit diesem Schalter geschehen.



**Abbildung C.2.:** Vereinfachtes Schaltbild des Behlke HTS-151-03-GSM in der Schaltung, in der sowohl positive als auch negative Spannungen geschaltet werden können, je nach Polarität der angeschlossenen Spannungsversorgung.

### C.1.3. Der Röntgendetektor

Bei der Rekombination, d.h. dem Einfangen von Elektronen in unbesetzte Zustände und dem Übergang von Elektronen innerhalb eines Atoms, kommt es in der Falle der Ionenquelle zur Emission charakteristischer Röntgenstrahlung.

lung. Dabei entspricht die Photonenenergie den Energieniveaus der besetzten Zustände bzw. der Energiedifferenz der beteiligten Niveaus.

Um diese Strahlung detektieren zu können, ist die EBIT seitlich der Driftröhren mit einem Berylliumfenster auf einem CF16-Flansch versehen, da Beryllium für Röntgenstrahlen teilweise durchlässig ist (im Gegensatz zum Edelstahl der Vakuumkomponenten, die die Driftröhren umgeben). Direkt vor dem Berylliumfenster kann ein Röntgendetektor vom Typ XR-100CR der Firma AMPTEK angebracht werden. Dieses Gerät ist ausgestattet mit einer Si-PIN-Fotodiode, die eine Detektorfläche von  $7 \text{ mm}^2$  bei einer Stärke von  $500 \text{ }\mu\text{m}$  aufweist. Dieser Röntgendetektor erlaubt die Aufnahme von Röntgenspektren mit Photonenenergien zwischen 1 und 30 keV bei einer typischen Auflösung von 150 bis 230 eV bei einer Photonenenergie von 5,9 keV und einem Signal-Rausch-Abstand von  $> 1500:1$ <sup>1</sup>.

## C.2. Strommessung

Die Messung geringer Ströme (typischerweise einige pA) stellt hohe Anforderungen sowohl an den Aufbau, um das Rauschen während der Messung möglichst gering zu halten, als auch an die Amperemeter. Diese stellen mittlerweile eine Standardtechnik dar und können käuflich erworben werden.

### C.2.1. Der Potenziostat

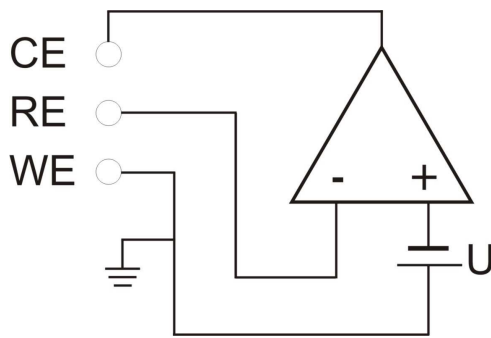
Regelverstärker

Ein Potenziostat stellt im einfachsten Fall einen Regelverstärker dar, der eine Elektrode auf eine bestimmte Spannung bezüglich eines Referenzpunktes legt. Wie der Name schon andeutet, wird dabei das Potenzial dieser Elektrode, auch bei wechselnder Strombelastung und/oder Änderung des angeschlossenen Widerstands, statisch konstant gehalten. Darüber hinaus kann ein Potenziostat als Voltmeter (stromlose Messung) und als Amperemeter (ohne Innenwiderstand) verwendet werden.

Drei-Elektrodenanordnung

Wie man in Abbildung C.3 erkennt, besteht ein Potenziostat im Prinzip aus einem Operationsverstärker, auf dessen nicht-invertierenden Eingang das gewünschte Potenzial bezüglich dem Erdpotenzial gelegt wird. Auf den invertierenden Eingang wird das Potenzial der Referenzelektrode (RE) gelegt. Dieses liegt in der Drei-Elektrodenanordnung zwischen der Arbeitselektrode (englisch *working electrode*, WE) und der Gegenelektrode (englisch *counter electrode*, CE). Der Potenziostat regelt den Strom zwischen Arbeits- und Gegenelektrode dermaßen, dass die Potentialdifferenz zwischen Arbeits- und Referenzelektrode konstant bleibt. Da der invertierende Eingang extrem hochohmig ist, fließt über die Referenzelektrode kein Strom.

<sup>1</sup>Bei den hier genannten Zahlen handelt es sich um Herstellerangaben [210]



**Abbildung C.3.:** Vereinfachtes Schema der Elektrodenbelegung eines Potenziostaten in der Drei-Elektrodenbeschaltung.

In den Experimenten mit MIMs dient der Potenziostat als hochpräzise Spannungsquelle. Referenz- und Gegenelektrode werden kurzgeschlossen. Über eine eingebaute Spannungsquelle wird an der Gegenelektrode eine konstante Spannung angelegt. Somit befindet sich zwischen Arbeits- und Gegen- bzw. Referenzelektrode eine definierte Potenzialdifferenz. Die Arbeitselektrode befindet sich dabei

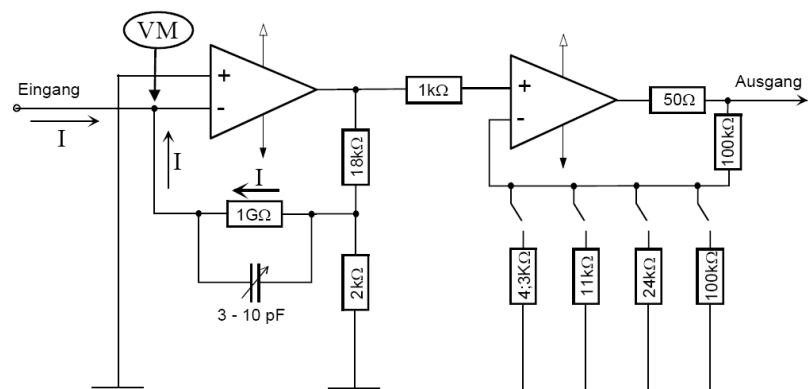
stets auf dem Erdpotenzial. Die Potenzialdifferenz wird bei den MIMs als song. Tunnelspannung verwendet, wobei die Arbeitselektrode an ein Metall (Aluminium bzw. Tantal; die untere Schicht) und die Referenzelektrode an das andere Metall (Silber bzw. Gold; die obere Schicht) angeschlossen wird. Der Strom zwischen Arbeits- und Gegenelektrode entspricht dann dem Tunnelstrom durch die Oxidschicht.

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Gerät handelt es sich um das Modell PG510 des Herstellers HEKA. Dieser Potenziostat verfügt über einen zweistufigen  $I/U$ -Wandler mit einer maximalen Stromverstärkung von  $10^7$ . Er kann wahlweise als Potenzio- oder Galvanostat verwendet werden. Um störende Einflüsse zu filtern, verfügt das Gerät über eine Bandbreitenbegrenzung und einen einstellbaren Stromfilter. Der eingebaute Sägezahn-Funktionsgenerator erlaubt eine problemlose Prüfung des Umladungsverhaltens der MIMs.

### C.2.2. Der Stromverstärker

Für die Messungen in Wien wurden z.T. Stromverstärker verwendet, da eine genaue Strommessung über den Potenziostaten nicht mehr möglich war, da die zu messenden Ströme zu gering waren. Die Anforderungen an einen Stromverstärker ergaben sich aus folgenden experimentellen Parametern: Die Strompulse waren zwischen 0,15 und 1,5 s lang und hatten eine Intensität zwischen 20 pA und 1 nA. Die darauf hin von uns verwendeten Stromverstärker hatten eine Verstärkung von  $10^9$  bzw.  $10^{10}$  und wurden im Eigenbau gefertigt.

Abbildung C.4 zeigt die zentralen Bauelemente eines dieser Verstärker.



**Abbildung C.4.:** Schematische Schaltung des  $10^{10}$ -Verstärkers.

## Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich sowohl mit den Ergebnissen aus Bestrahlungsexperimenten zur Wechselwirkung hochgeladener Ionen mit Oberflächen als auch mit dem Aufbau einer Apparatur für Bestrahlungsexperimente mit hochgeladenen Ionen.

In Bestrahlungsexperimenten an der Beamline IRRSUD am GANIL wurden  $\text{SrTiO}_3$ -Proben unter verschiedenen Einfallswinkeln mit hochgeladenen Ionen bei kinetischen Energien von 92–110 MeV bestrahlt. Nach der Bestrahlung zeigten sich hügelartige Defekte mit einer typischen Höhe von 3–4 nm und einem Durchmesser der Grundfläche von 30–60 nm. Bei flachen Einfallswinkeln der Ionen gegenüber der Probenoberfläche ( $\Theta < 6^\circ$ ) zeigten sich mehrere hügelartige Defekte entlang der Ionentrajektorie mit einer Höhe von bis zu 6 nm bei einem Durchmesser von ca. 35 nm. Insgesamt können die Hügelketten bis zu über einem Mikrometer lang werden für  $\Theta < 1^\circ$ . Eine Erklärung für diese regelmäßige Oberflächenmodifikation durch ein einzelnes Ion liefert ein geometrisches Modell, welches auf DFT-Berechnungen zur anisotropen Verteilung der Elektronendichte in einer Einheitszelle des  $\text{SrTiO}_3$  beruht.

In Bestrahlungsexperimenten an der TU Wien wurden Metall-Isolator-Metall-Dünnschicht-Detektoren mit langsamen (1–12 keV)  $\text{Ar}^{q+}$ -Ionen ( $q = 2 - 8$ ) bestrahlt. Dabei wurde die interne Elektronenemission im MIM-Detektor gemessen. Dadurch kann die Dissipation der potenziellen und kinetischen Energie getrennt voneinander nachweisen quantifiziert werden. Es ergibt sich daraus, dass die potenzielle Energie ca. 30 mal effektiver zur internen Elektronenemission beiträgt als die kinetische. Durch das Anlegen einer Biasspannung an die beiden Metallschichten wurde die interne Elektronenemission energiedispersiv gemessen. Durch eine Modellrechnung konnte damit die elektronische Anregung mit einer Elektronentemperatur als Parameter von 10.000–150.000 K quantifiziert werden.

Parallel zu den Experimenten wurde an der Universität Duisburg-Essen am Campus Duisburg eine Beamline aufgebaut, um zukünftig Experimente mit langsamen ( $E_{\text{kin}} < q \cdot 50$  eV) hochgeladenen (bis zu  $\text{Xe}^{45+}$ ) Ionen durchführen zu können. Als Ionenquelle kommt eine Dresden-EBIT zum Einsatz. Um die Ionen abbremsen zu können, wurde das Konzept eines *Ionenfahrschuhls* umgesetzt. Die eigentliche Bestrahlung der Proben findet auf einem speziell dafür konstruierten Manipulator statt, der es ermöglicht, die Experimente mit den MIM-Detektoren weiterzuführen. Das Experiment wird ausgebaut, sodass in Zukunft durch *Time-of-Flight*-Massenspektroskopie komplementäre Erkenntnisse zur elektronischen Anregung durch Ionenbeschuss gewonnen werden können.

## Abstract

The aim of this thesis was to investigate the interaction between highly charged ions and surfaces as well as the construction of a beamline for experiments involving slow highly charged ions.

In a cooperation with the CIRIL/GANIL (Caen, France) SrTiO<sub>3</sub>-samples were irradiated at the beamline IRRSUD with Xe-ions at kinetic energies between 92 and 110 MeV. After irradiation at normal incidence hillock like defects (3–4 nm at height, 30–60 nm in diameter) could be found. For grazing angles of incidence ( $\Theta < 6^\circ$ ) chains of separated hillocks ( $\approx 6$  nm at height, 35 nm in diameter) along the ion's trajectory could be found at the surface. The length of the chain may reach more than 1  $\mu\text{m}$  for  $\Theta < 1^\circ$ . As an explanation for these surface modifications a geometrical model based on the anisotropic electron density in SrTiO<sub>3</sub> was developed.

In experiments conducted at the TU Wien (Vienna, Austria) thin film metal-insulator-metal-junctions were irradiated with rather slow (1–12 keV) Ar<sup>q+</sup>-ions ( $q = 2 - 8$ ). During irradiation an internal electron emission could be measured in the MIM-junction. From these values the dissipation of the potential and kinetic energy into the electronic system could be quantified, respectively. It was found, that the potential energy dissipates up to 30 times more efficient into the electronic system than the kinetic energy. By application of a bias voltage between the two electrodes the internal electron emission could be measured energy dispersive. Based on these experiments a simulation of the internal electron emission including the electron temperature as a parameter yielded a value of 10,000-150,000 K for the electron temperature.

In addition a beamline for experiments with slow ( $E_{\text{kin}} < q \cdot 50$  eV) highly charged (up to Xe<sup>45+</sup>) ions was set up in Duisburg. As an ion source a Dresden-EBIT is used. For deceleration of the ions a novel concept of a so called *ion escalator* was implemented. The first experiments will be to continue the irradiation of the MIM-junction at higher charge states. Also a time-of-flight mass spectrometer is under construction to obtain complementary data on emitted particles with respect to their electronic excitation.

# Literaturverzeichnis

- [1] FAWCETT, B.C.: *Role of highly-charged ions in astrophysical and laboratory plasmas*. Z.Phys.D - Atoms, Molecules and Clusters, 21:1–5, 1991.
- [2] BALDIN, A.M., E.D. DONETS, A.D. ISSINSKY, I.B. ANS KIRILLOV und I.N. SEMENYUSHKIN: *Beams of Highly Charged Ions at the Dubna Synchrotron*. Physica Scripta, T3:43, 1983.
- [3] WINTER, HP: *HCI Issues in Tokamak Fusion Plasmas*. Journal of Physics: Conference Series, 58:33–40, 2007.
- [4] ARNAU, A., F. AUMAYR, P.M. ECHENIQUE, W. HEILAND, J. LIMBURG, R. MORGENSTERN, P. RONCIN, S. SCHIPPERS, R. SCHUCH, N. STOLTERFOHT, P. VARGA, T.J.M. ZOUROS und HP. WINTER: *Interaction of slow multicharged ions with solid surfaces*. Surface Science Reports, 27(4-6):113–239, 1997.
- [5] CRESPO LOPEZ-URRUTIA, J.R., J. BRAUN, G. BRENNER, H. BRUHNS, C. DIMOPOULOU, I.N. DRAGANIC, D. FISCHER, A.J. GONZALEZ MARTINEZ, A. LAPIERRE, V. MIRONOV, R. MOSHAMMER, R. SORIA ORTS, H. TAWARA, M. TRINCZEK und J. ULLRICH: *Progress at the Heidelberg EBIT*. Journal of Physics: Conference Series, 2:42–51, 2004.
- [6] GILLASPY, J.D.: *Highly charged ions*. JOURNAL OF PHYSICS B: ATOMIC, MOLECULAR AND OPTICAL PHYSICS, 34:R93–R130, September 2001.
- [7] GREINER, W., B. MÜLLER und J. RAFELSKI: *Quantum Electrodynamics of Strong Fields*. Springer, Berlin, 1985.
- [8] DESCLAUX, J.P.: *A multiconfiguration relativistic DIRAC-FOCK program*. Comp. Phys. Comm., 9:31, 1975.
- [9] GRANT, I. P., B. J. MCKENZIE, P. H. NORRINGTON, D. F. MAYERS und N. C. PYPER: *An atomic multiconfigurational Dirac-Fock package*. Comp. Phys. Comm, 21:207, 1980.
- [10] GRANT, I.P.: *Relativistic calculation of atomic properties*. Comp. Phys. Comm., 84:59, 1994.



- [11] DYALL, K.G., I.P. GRANT, C.T. JOHNSON, F.A. PARPIA und E.P. PLUMMER: *GRASP: A GENERAL-PURPOSE RELATIVISTIC ATOMIC STRUCTURE PROGRAM*. Computer Physics Communications, 55:425, 1989.
- [12] GEBESHUBER, I. C., S. CERNUSCA, F. AUMAYR und H. WINTER: *AFM search for slow MCI-produced nanodefects on atomically clean monocrystalline insulator surfaces*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 205:751–757, Mai 2003.
- [13] STELLA, K. und D. DIESING: *The Field Dependence of Aging Processes - Ion Migration in Anodic Oxide Films after Potentiostatic Formation*. Journal of the Electrochemical Society, 154:C663, 2007.
- [14] ARIFOV, A., E.S. MUKHAMADIEV, S.E. PARILIS und A.S. PSYUK. *Zh. Tekh. Fiz.*, 43:375, 1973.
- [15] ARIFOV, A., L.M. KISHINESKIVSKII, E.S. MUKHAMADIEV und S.E. PARILIS. *Sov. J. Tech. Phys.*, 18:203, 1973.
- [16] SCHENKEL, T., A.V. BARNES, T.R. NIEDERMAYR, M. HATTASS, M.W. NEWMAN, G.A. MACHICOANE, J.W. McDONALD, A.V. HAMZA und D.H. SCHNEIDER: *Deposition of Potential Energy in Solids by Slow, Highly Charged Ions*. Phys. Rev. Lett., 83(21):4273, 1999.
- [17] KOST, D., S. FACKO, W. MÖLLER, H. HELLHAMMER und N. STOLTERFOTH: *Channels of Potential Energy Dissipation during Multiply Charged Argon-Ion Bombardment of Copper*. Phys. Rev. Lett., 98:225503, 2007.
- [18] BRIAND, J. P., L. DE BILLY, P. CHARLES, S. ESSABAA, P. BRIAND, R. GELLER, J. P. DESCLAUX, S. BLIMAN und C. RISTORI: *Production of hollow atoms by the excitation of highly charged ions in interaction with a metallic surface*. Phys. Rev. Lett., 65(2):159–162, Jul 1990.
- [19] DONETS, E.D.: *Electron Beam Ion Sources and Associated Physics at JINR*. NIM B, 9:522, 1985.
- [20] AUMAYR, F. und HP. WINTER: *Emission of slow and fast electrons from clean metal surfaces under impact of slow multicharged ions*. Comm. At. Mol. Phys., 29:275, 1994.
- [21] AUMAYR, F.: *The Physics of Electronic and Atomic Collisions*. AIP Press, New York, 1995.
- [22] McDONALD, J.W.: *Electron Emission Following the Interaction of Slow Highly Charged Ions with Solids*. Technischer Bericht UCRL-ID-129535, Lawrence Livermore National Laboratory, 1998.

- [23] LINDHARD, J. und M. SCHARFF: *Energy Dissipation by Ions in the kev Region*. Phys. Rev., 124(1):128–130, Oct 1961.
- [24] LINDHARD, J., M. SCHARFF und H.E. SCHIOTT: *Range Concepts and Heavy Ion Ranges*. Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk., 33:14, 1963.
- [25] LINDHARD, J., V. NIELSEN und M. SCHARFF: *Approximation Method in Classical Scattering by Screened Coulomb Fields*. Mat. Fys. Medd., 36:10, 1968.
- [26] BETHE, H.: *Zur Theorie des Durchgangs schneller Korpuskularstrahlen durch Materie*. Annalen der Physik, 397:325, 1930.
- [27] BETHE, H.A. und J. ASHKIN: *Experimental Nuclear Physics*. John Wiley & Sons, New York, 1953.
- [28] SCHIWETZ, G., G. XIAO, P.L. GRANDE, L. LUDERER, R. PAZIRANDEH und U. STETTNER: *Determination of the electron temperature in the thermal spike of amorphous carbon*. EPL (Europhysics Letters), 47(3):384–390, 1999.
- [29] TOULEMONDE, M., CH. DUFOUR, A. MEFTAH und E. PAUMIER: *Transient thermal processes in heavy ion irradiation of crystalline inorganic insulators*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 166-167:903 – 912, 2000.
- [30] TOULEMONDE, M., C. DUFOUR und E. PAUMIER: *The Ion-Matter Interaction with Swift Heavy Ions in the Light of Inelastic Thermal Spike Model*. Acta Physica Polonica A, 109:311–322, 2006.
- [31] FLEISCHER, R. L., P. B. PRICE und R. M. WALKER: *Ion Explosion Spike Mechanism for Formation of Charged-Particle Tracks in Solids*. Journal of Applied Physics, 36(11):3645–3652, 1965.
- [32] TOULEMONDE, M., W. ASSMANN, C. TRAUTMANN und F. GRÜNER: *Jetlike Component in Sputtering of LiF Induced by Swift Heavy Ions*. Phys. Rev. Lett., 88(5):057602, Jan 2002.
- [33] TOULEMONDE, M., W. ASSMANN, C. TRAUTMANN, F. GRÜNER, H.D. MIESKES, H. KUCAL und Z.G. WANG: *Electronic sputtering of metals and insulators by swift heavy ions*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 212:346 – 357, 2003. Atomic Collisions in Solids - ICACS20.
- [34] DUVENBECK, A., O. WEINGART, V. BUSS und A. WUCHER: *Electron promotion and electronic friction in atomic collision cascades*. New Journal of Physics, 9(2):38, 2007.

- [35] TESMER, J.R., M. NASTASI, J.C. BARBOUR, C.J. MAGGIORE und J.W. MAYER: *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*. Materials Research Society, 1995.
- [36] FELDMAN, L.C. und J.W. MAYER: *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*. North-Holland, 1986.
- [37] DERKS, H., H. HEMME, W. HEILAND und S.H. OVERBURY: *Low energy ion scattering from the Au(110) surface - structural results*. NIM B, 23:374, 1987.
- [38] ZIEGLER, J.F., M.D. ZIEGLER und J.P. BIRSACK: *SRIM - The Stopping and Range of Ions in Matter*. [www.srim.org](http://www.srim.org).
- [39] ZIEGLER, J.F., J.P. BIRSACK und U. LITTMARK: *The Stopping and Range of Ions in Solids*. Pergamon Press, New York, 1985.
- [40] BOHR, NILS: *The Penetration of Atomic Particles Through Matter*. Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk., 18:8, 1948.
- [41] BLOCH, FELIX: *Zur Bremsung rasch bewegter Teilchen beim Durchgang durch Materie*. Annalen der Physik, 408(3):285–320, 1933.
- [42] FINKELNBURG, WOLFGANG: *Einführung in die Atomphysik*. Springer, Berlin, 1976.
- [43] AUTH, C., T. HECHT, T. IGEL und H. WINTER: *Image Charge Acceleration of Multicharged Ions in Front of the Surface of an Insulator*. Phys. Rev. Lett., 74(26):5244–5247, Jun 1995.
- [44] HAGSTRUM, H.D. *Phys. Rev.*, 96:336, 1954.
- [45] PEREZ, J.A. und R.E. OLSON: *Application of Accelerators in Research and Industry*. In: DUGGAN, J.L. und I.L. MORGAN (Herausgeber): *Proc. 15th Int. Conf.*, New York, 1999. American Institute of Physics.
- [46] NORDHEIM, L. W.: *The Effect of the Image Force on the Emission and Reflexion of Electrons by Metals*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 121(788):626–639, 1928.
- [47] GOOD, R.H. und E.W. MÜLLER: *Handbuch der Physik*, Band 21. Springer-Verlag, 1956.
- [48] BARDSLEY, N. und B.M. PENETRANTE. *Comm. At. Mol. Phys.*, 27:43, 1991.
- [49] PANKRATOV, O, T. TANAKA und D. SCHNEIDER: *Simulation of the Electron Emission from Insulators Induced by Highly Charged Ions*. Technischer Bericht, Lawrence Livermore National Laboratory, 1995.

- [50] BURGDÖRFER, JOACHIM, PETER LERNER und FRED W. MEYER: *Above-surface neutralization of highly charged ions: The classical over-the-barrier model*. Phys. Rev. A, 44(9):5674–5685, Nov 1991.
- [51] BURGDÖRFER, JOACHIM und FRED MEYER: *Image acceleration of multiply charged ions by metallic surfaces*. Phys. Rev. A, 47(1):R20–R22, Jan 1993.
- [52] BURGDÖRFER, J., C. REINHOLD, L. HÄGG und F MEYER: *Interaction of highly charged ions with surfaces*. Aust. J. Phys., 49:527, 1996.
- [53] BÁRÁNY, A. und C.H. SETTERLIND: *Interaction of slow highly charged ions with atoms, clusters and solids: a unified classical barrier approach*. NIM B, 98:184, 1995.
- [54] BOHR, N. und J. LINDHARD: *Electron capture and loss by heavy ions penetrating through matter*. Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk., 28(7):1, 1954.
- [55] RYUFUKU, HIROSHI, KEN SASAKI und TSUTOMU WATANABE: *Oscillatory behavior of charge transfer cross sections as a function of the charge of projectiles in low-energy collisions*. Phys. Rev. A, 21(3):745–750, Mar 1980.
- [56] BARANY, A., G. ASTNER, H. CEDERQUIST, H. DANARED, S. HULDT, P. HVELPLUND, A. JOHNSON, H. KNUDSEN, L. LILJEBY und K.G. RENSFELT: *Absolute cross sections for multi-electron processes in low energy Arq+ - Ar collisions: Comparison with theory*. NIM B, 9:397, 1985.
- [57] NIEHAUS, A: *A classical model for multiple-electron capture in slow collisions of highly charged ions with atoms*. J. Phys. B., 19:2925, 1986.
- [58] KURZ, H., F. AUMAYR, C. LEMELL, K. TÖGLHOFFER und HP. WINTER: *Neutralization of slow multicharged ions at a clean gold surface: Total electron yields*. Phys. Rev. A, 48(3):2182–2191, Sep 1993.
- [59] WINTER, H., C. AUTH, R. SCHUCH und E. BEEBE: *Image acceleration of highly charged xenon ions in front of a metal surface*. Phys. Rev. Lett., 71:1939, 1993.
- [60] MICHAELSON, HERBERT B.: *The work function of the elements and its periodicity*. Journal of Applied Physics, 48(11):4729–4733, 1977.
- [61] DAS, J. und R. MORGENSTERN: *Above-surface and below-surface electron emission from multiply charged ions interacting with metal surfaces*. J. Phys.: Condens. Matter, 5:255, 1993.

- [62] ARNAU, A., R. KÖHRBRÜCK, M. GREThER, A. SPIELER und N. STOLTERFOHT: *Molecular-orbital model for slow hollow atoms colliding with atoms in a solid*. Phys. Rev. A., 51:R3399, 1995.
- [63] ECHENIQUE, P.M., F. FLORES und R.H. RITCHIE: *Dynamic screening of ions in matter*. In: *Solid State Physics: Advances in Research and Applications*, Band 43. Academic Press, New York, 1990.
- [64] AUMAYR, F. und HP. WINTER. *Potential Sputtering*, 362:77, 2004.
- [65] HAYDERER, G., S. CERNUSCA, V. HOFFMANN, D. NIEMANN, N. STOLTERFOHT, M. SCHMID, P. VARGA, HP. WINTER und F. AUMAYR: *Sputtering of Au and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surfaces by slow highly charged ions*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 182(1-4):143 – 147, 2001.
- [66] SCHENKEL, T., M. A. BRIERE, H. SCHMIDT-BÖCKING, K. BETHGE und D. H. SCHNEIDER: *Electronic Sputtering of Thin Conductors by Neutralization of Slow Highly Charged Ions*. Phys. Rev. Lett., 78(12):2481–2484, Mar 1997.
- [67] STOLTERFOHT, N., A. ARNAU, M. GREThER, R. KÖHRBRÜCK, A. SPIELER, R. PAGE, A. SAAL, J. THOMANSCHESKI und J. BLECK-NEUHAUS: *Multiple-cascade model for the filling of hollow Ne atoms moving below an Al surface*. Phys. Rev. A, 52:445, 1995.
- [68] HAGSTRUM, HOMER D.: *Theory of Auger Ejection of Electrons from Metals by Ions*. Phys. Rev., 96(2):336–365, Oct 1954.
- [69] KARIM, K R, S R GRABBE und C P BHALLA: *Radiative and Auger de-excitation of hollow argon atoms*. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 29(17):4007–4016, 1996.
- [70] WENTZEL, GREGOR: *Über strahlungslose Quantensprünge*. Zeitschr. f. Phys., 43(8):524–530, 1927.
- [71] NIEMANN, D., M. GREThER, M. RÖSLER und N. STOLTERFOHT: *Plasmon Excitation by Multiply Charged Ne<sup>q+</sup> Ions Interacting with an Al Surface*. Phys. Rev. Lett., 80(15):3328–3331, Apr 1998.
- [72] STOLTERFOHT, N., J.H. BREMER, V. HOFFMANN, M. ROSLER, R. BARAGIOLA und I. DE GORTARI: *Mechanisms for plasmon production by hollow atoms above and below an Al surface*. NIM B, 182:89, 2001.
- [73] APELL, P.: *Surface plasmon de-excitation of multiply charged ions*. J. Phys. B, 21:2665, 1988.
- [74] SCHUCH, R., D. SCHNEIDER, D. A. KNAPP, D. DEWITT, J. McDo-

- NALD, M. H. CHEN, M. W. CLARK und R. E. MARRS: *Evidence for internal dielectronic excitation of slow highly charged uranium ions*. Phys. Rev. Lett., 70(8):1073–1076, Feb 1993.
- [75] CLARK, M. W., D. SCHNEIDER, D. DEWITT, J. W. McDONALD, R. BRUCH, U. I. SAFRONOVA, I. YU. TOLSTIKHINA und R. SCHUCH: *Xe L and M x-ray emission following  $Xe^{44+}$  –  $Xe^{48+}$  ion impact on Cu surfaces*. Phys. Rev. A, 47(5):3983–3997, May 1993.
- [76] SUCHANSKA, MALGORZATA: *Ion-induced photon emission of metals*. Progress in Surface Science, 54(2):165 – 209, 1997.
- [77] LINDENBLATT, M., E. PEHLKE, A. DUVENBECK, B. RETHFELD und A. WUCHER: *Kinetic excitation of solids: The concept of electronic friction*. NIM B, 246:333, 2006.
- [78] ŠROUBEK, ZDENEK: *Electron Emission from Solids Bombarded by Slow Neutrals*. Phys. Rev. Lett., 78(16):3209–3212, Apr 1997.
- [79] ŠROUBEK, Z., X. CHEN und J. A. YARMOFF: *Ion formation and kinetic electron emission during the impact of slow atomic metal particles on metal surfaces*. Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics), 73(4):045427, 2006.
- [80] KITTEL, CH.: *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg.
- [81] KOVACS, D.A., T. PETERS, C. HAAKE, M. SCHLEBERGER, A. WUCHER, A. GOLCZEWSKI, F. AUMAYR und D. DIESING: *Potential electron emission induced by multiply charged ions in thin film tunnel junctions*. PRB, 77:245432, 2008.
- [82] GROENEVELD, R.H.M., R. SPRIK und A. LAGENDIJK: *Effect of a nonthermal electron distribution on the electron-phonon energy relaxation process in noble metals*. Phys. Rev. B, 45(9):5079–5082, Mar 1992.
- [83] KAVEH, M. und N. WISER: *Electron-electron scattering in conducting materials*. Adv. in Phys., 33:257–372, 1984.
- [84] DRUDE, P.: *Zur Elektronentheorie der Metalle*. Annalen der Physik, 306(3):566–613, 1900.
- [85] ZIAJA, B., R.A. LONDON und J. HAJDU: *Ionization by impact electrons in solids: Electron mean free path fitted over a wide energy range*. J. Appl. Phys., 99:033514, 2006.
- [86] LEGGETT, ANTHONY J.: *A theoretical description of the new phases of liquid He3*. Rev. Mod. Phys., 47(2):331–414, Apr 1975.
- [87] BAYM, G. und C.J. PETHICK: *Landau Fermi-Liquid Theory*. Wiley,

- New York, 1991.
- [88] NEILSON, D.: *Landau Fermi liquid theory*. Aust. J. Phys., 49(1):79–102, 1996.
  - [89] WANG, X. Y., D. M. RIFFE, Y.-S. LEE und M. C. DOWNER: *Time-resolved electron-temperature measurement in a highly excited gold target using femtosecond thermionic emission*. Phys. Rev. B, 50(11):8016–8019, Sep 1994.
  - [90] ZANGWILL, A.: *Physics at Surfaces*. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1988.
  - [91] SCHOENLEIN, R. W., W. Z. LIN, J. G. FUJIMOTO und G. L. EESLEY: *Femtosecond studies of nonequilibrium electronic processes in metals*. Phys. Rev. Lett., 58(16):1680–1683, Apr 1987.
  - [92] WERNER, T., G. ZSCHORNACK, F. GROSSMANN, V.P. OVSYANNIKOV und F. ULLMANN: *Highly charged metal ions produced from volatile organometallic compounds in a room temperature electron beam ion trap*. Rev. Sci. Instr., 71:2038–2040, 2000.
  - [93] BLIMAN, S., R. GELLER, W. HESS, B. JACQUOT und C. JACQUOT: *Proc. Int. Conference on Multiply-charged Heavy Ion Sources and Accelerating Systems, Gatlinburg, Tenn., USA*. IEEE Trans.Nucl.Sci. NS, 19:200, 1972.
  - [94] GALUTSCHEK, E., R. TRASSL, E. SALZBORN, F. AUMAYR und HP. WINTER: *Compact, low-cost, 14.5 GHz all-permanent magnet field ECR multiply charged ion source*. Journal of Physics: Conference Series, 58:395, 2007.
  - [95] LOYER, F.: *Rapport de fin de projet IRRSUD*. Technischer Bericht, GANIL, 2002.
  - [96] BROCK, R., G. HERRMANN und G. SIEGERT: *Schwerionenforschung*. Wissenschaftliche Buchgesellschaft, Darmstadt, 1993.
  - [97] PETERS, T.: *Ioneninduzierte Defektstrukturen an Oberflächen*. Diplomarbeit, 2004.
  - [98] MEFTAH, A., F. BRISARD, J. M. COSTANTINI, E. DOORYHEE, M. HAGE-ALI, M. HERVIEU, J. P. STOQUERT, F. STUDER und M. TOULEMONDE: *Track formation in SiO<sub>2</sub> quartz and the thermal-spike mechanism*. Phys. Rev. B, 49(18):12457–12463, May 1994.
  - [99] MEYER, E., H.J. HUG und R. BENNEWITZ: *Scanning Probe Microscopy*. Springer, 2004.
  - [100] URBASSEK, H. M., H. KAFEMANN und R. E. JOHNSON: *Atom ejec-*

- tion from a fast-ion track: A molecular-dynamics study.* Phys. Rev. B, 49(2):786–795, Jan 1994.
- [101] SEITZ, F. und J.S. KOEHLER: *Solid State Physics: Advances in Research and Applications.* 1956.
- [102] LI, RUIXING, QING TANG, SHU YIN und TSUGIO SATO: *Plasma catalysis for CO<sub>2</sub> decomposition by using different dielectric materials.* Fuel Processing Technology, 87(7):617 – 622, 2006.
- [103] BRÜCK, S. und J. ALBRECHT: *Experimental evidence of the dominant role of low-angle grain boundaries for the critical current density in epitaxially grown YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> –  $\delta$  thin films.* Phys. Rev. B, 71(17):174508, May 2005.
- [104] TRAUZETTEL, B.: *Von Graphit zu Graphen.* Physik Journal, 6:39–44, 2007.
- [105] NOVOSELOV, K.S., A.K. GEIM, S.V. MOROZOV, Y. JIANG, D. ANS ZHANG, S.V. DUBONOS, I.V. GRIGORIEVA und A.A. FIRSOV: *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films.* Science, 306:666, 2004.
- [106] GEIM, A.K. und K.S. NOVOSELOV: *The rise of graphene.* nature materials, 6:183–191, 2007.
- [107] WALLACE, P. R.: *The Band Theory of Graphite.* Phys. Rev., 71(9):622–634, May 1947.
- [108] NOVOSELOV, K.S., A.K. GEIM, S.V. MOROZOV, D. JIANG, M.I. KATSNELSON, I.V. GRIGORIEVA, S.V. DUBONOS und A.A. FIRSOV: *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene.* nature, 438:197–200, 2005.
- [109] ZHANG, Y., Y.-W. TAN, H.L. STROMER und P. KIM: *Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry’s phase in graphene.* nature, 438:201–204, 2005.
- [110] MILDNER, B., E. HASSELBRINK und D. DIESING: *Electronic excitations induced by surface reactions of H and D on gold.* Chemical Physics Letters, 432:133–138, 2006.
- [111] KADLEC, J.: *Theory of Internal Photoemission in Sandwich Structures.* Physics Reports, 26(2):69–98, 1976.
- [112] THON, A., M. MERSCHDORF, T. KLAMROTH, P. SAALFRANK und D. DIESING: *Photon-assisted tunneling versus tunneling of excited electrons in metal-insulator-metal-junctions.* Appl. Phys. A, 78(2):189–199, 2004.



- [113] MEYER, S., D. DIESING und A. WUCHER: *The use of MIM tunnel junctions to investigate kinetic electron excitation in atomic collision cascades*. NIM B, 230:608–612, 2005.
- [114] MEYER, S., D. DIESING und A. WUCHER: *Kinetic Electron Excitation in Atomic Collision Cascades*. PRL, 93(13):137601, September 2004.
- [115] DIESING, D., G. KRITZLER, M. STERMANN, D. NOLTING und A. OTTO: *Metal/insulator/metal junctions for electrochemical surface science*. Journal of Solid State Electrochemistry, 7:389, 2003.
- [116] KOVACS, D.A., S. MEYER, J. WINTER, A. WUCHER und D. DIESING: *Photo and particle induced transport of excited carriers in thin film tunnel junctions*. PRB, 76:235408, 2007.
- [117] MOTT, N.F und R.W. GURNEY: *Electronic processes in ionic crystals*. Oxford University Press, 1940.
- [118] HATTASS, M., T. SCHENKEL, A. V. HAMZA, A. V. BARNES, M. W. NEWMAN, J. W. McDONALD, T. R. NIEDERMAYR, G. A. MACHICOANE und D. SCHNEIDER: *Charge Equilibration Time of Slow, Highly Charged Ions in Solids*. PRL, 82:4795, 1999.
- [119] SIMMONS, JOHN G.: *Intrinsic Fields in Thin Insulating Films between Dissimilar Electrodes*. PRL, 10:10, 1963.
- [120] SIMMONS, JOHN G.: *Electric Tunnel Effect between Dissimilar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film*. Journal of Applied Physics, 34(9):2581–2590, 1963.
- [121] SIMMONS, JOHN G.: *Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film*. Journal of Applied Physics, 34(6):1793–1803, 1963.
- [122] HASSEL, ACHIM W. und DETLEF DIESING: *Breakdown of ultra-thin anodic valve metal oxide films in metal-insulator-metal-contacts compared with metal-insulator-electrolyte contacts*. Thin Solid Films, 414(2):296 – 303, 2002.
- [123] PETERS, T., C. HAAKE, D. DIESING, D.A. KOVACS, A. GOLCZEWSKI, G. KOWARIK, F. AUMAYR und M. WUCHER, A. AND SCHLEBERGER: *Hot electron induced by slow multiply charged ions*. NJP, 10:073019, 2008.
- [124] *Universität des Saarlandes: Hilfsblätter zur Vorlesung: Werkstoffe der Elektrotechnik II*.

[http://www.uni-saarland.de/fak7/ige/downloads/HB\\_WdE\\_II\\_Teil%10.pdf](http://www.uni-saarland.de/fak7/ige/downloads/HB_WdE_II_Teil%10.pdf)

- [125] HALBRITTER, J.: *On tunneling through inhomogeneous potential barriers showing resonances exemplified for Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> barriers*. Surface Science, 159:509, 1985.
- [126] RAMPRASAD, R.: *First principles study of oxygen vacancy defects in tantalum pentoxide*. J. Appl. Phys., 94:5609–5612, 2003.
- [127] MEAD, C. A.: *Electron Transport Mechanisms in Thin Insulating Films*. Phys. Rev., 128(5):2088–2093, Dec 1962.
- [128] SIMMONS, J. G.: *Effect of Deep Traps on the Barrier Heights of Metal-Insulator-Metal Tunnel Junctions*. Phys. Rev. Lett., 23(6):297–300, Aug 1969.
- [129] NOVKOSKI, N., A. SKEPAROVSKI und E. ATANASSOVA: *Charge trapping effect at the contact between a high-work-function metal and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> high-k dielectric*. J. Phys. D, 41:105302, 2008.
- [130] EZHILVALAVAN, S. und T.-Y. TSENG: *Conduction mechanisms in amorphous and crystalline Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films*. J. Appl. Phys., 83:4797–4801, 1998.
- [131] BANERJEE, S. ET AL.: *Conduction mechanisms in sputtered Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on Si with an interfacial SiO<sub>2</sub> layer*. J. Appl. Phys., 65:1140–1146, 1989.
- [132] FELNHOFER, D., E. P. GUSEV und D. A. BUCHANAN: *Photocurrent measurements for oxide charge characterization of high-kappa dielectric metal oxide semiconductor capacitors*. Journal of Applied Physics, 103(5):054101, 2008.
- [133] ARIS, F.C. und T.J. LEWIS: *Steady and transient conduction processes in anodic tantalum oxide*. Journal of Physics D: Applied Physics, 6(9):1067–1083, 1973.
- [134] FLEMING, R. M., D.V. LANG, C.D.W. JONES, M.L. STEIGERWALD, D.W. MURPHY, G.B. ALERS, Y-H. WONG, R.B. VAN DOVER, J.R. KWO und A.M. SERGENT: *Defect dominated transport in amorphous Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films*. J. Appl. Phys., 88:850–862, 2000.
- [135] NESBITT, J.R. und A.F. HEBARD: *Time-dependent glassy behavior of interface states in Al-AlO<sub>x</sub>-Al tunnel junctions*. Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics), 75(19):195441, 2007.
- [136] MATHER, P. G., A. C. PERRELLA, E. TAN, J. C. READ und R. A. BUHRMAN: *Tunneling spectroscopy studies of treated aluminum oxide tunnel barrier layers*. Applied Physics Letters, 86(24):242504, 2005.

- [137] SCHLEBERGER, MARIKA. SFB 616, Fortsetzungsantrag 2009 - 2012, Teilprojekt A6.
- [138] PETERS, T., C. HAAKE, J. HOPSTER, V. SOKOLOVSKY, A. WUCHER und M. SCHLEBERGER: *HICS: Highly charged ion collisions with surfaces*. NIM B, 267:687–690, 2009.
- [139] SCHNEIDER, D.H., J. BRIERE, M.A. McDONALD und J. BIRSACK: *Ion/surface interaction studies with 1-3 keV/amu ions up to Th<sup>80</sup>*. Radiation Effects and Defects in Solids, 127:113–136, 1993.
- [140] CHENG, HAI-PING und J. D. GILLASPY: *Nanoscale modification of silicon surfaces via Coulomb explosion*. Phys. Rev. B, 55(4):2628–2636, Jan 1997.
- [141] SPORN, M., G. LIBISELLER, T. NEIDHART, M. SCHMID, F. AUMAYR, HP. WINTER, P. VARGA, M. GREETHER, D. NIEMANN und N. STOLTERFOHT: *Potential Sputtering of Clean SiO<sub>2</sub> by Slow Highly Charged Ions*. Phys. Rev. Lett., 79(5):945–948, Aug 1997.
- [142] HEDSTRÖM, M. und H.P. CHENG: *Modified Surface Nanoscale Explosion: Effects of Initial Condition and Charge Flow*. J.Phys.Chem.B, 104:4633–4641, 2000.
- [143] YAMAMURA, Y. und H. TAWARA: *Energy Dependence of Ion-Induced Sputtering Yields from Monoatomic Solids at Normal Incidence*. Technischer Bericht, National Institute for Fusion Science (NIFS) of Japan, 1995.
- [144] BRINGA, E.M., E. HALL, R.E. JOHNSON und R.M. PAPALEO: *Crater formation by ion bombardment as a function of incident angle*. NIM B, 193:734–738, 2002.
- [145] TOULEMONDE, M., C. DUFOUR und E. PAUMIER: *Transient thermal process after a high-energy heavy-ion irradiation of amorphous metals and semiconductors*. Phys. Rev. B, 46(22):14362–14369, Dec 1992.
- [146] ITOH, M., R. WANG, Y. INAGUMA, T. YAMAGUCHI, Y-J. SHAN und T. NAKAMURA: *Ferroelectricity Induced by Oxygen Isotope Exchange in Strontium Titanate Perovskite*. Phys. Rev. Lett., 82(17):3540–3543, Apr 1999.
- [147] LIGNY, DOMINIQUE DE und PASCAL RICHET: *High-temperature heat capacity and thermal expansion of SrTiO<sub>3</sub> and SrZrO<sub>3</sub> perovskites*. Phys. Rev. B, 53(6):3013–3022, Feb 1996.
- [148] ROUSSE, A., C. RISCHER, S. FOURMAUX, I. USCHMANN, S. SEBBAN, G. GRILLON, PH. BALCOU, E. FÖRSTER, J.P. GEINDRE, P. AUDEBERT, J.C. GAUTHIER und D. HULIN: *Non-thermal melting in semiconductors measured at femtosecond resolution*. Nature, 410:65, 2001.

- [149] STAMPFLI, P. und K. H. BENNEMANN: *Theory for the instability of the diamond structure of Si, Ge, and C induced by a dense electron-hole plasma*. Phys. Rev. B, 42(11):7163–7173, Oct 1990.
- [150] SCHNEIDER, D., M.A. BRIERE, M.W. CLARK, J. McDONALD, J. BIRSACK und W. SIEKHAUS: *Atomic displacement due to the electrostatic potential energy of very highly charged ions at solid surfaces*. Surface Science, 294(3):403 – 408, 1993.
- [151] ECCLES, A. J., J. A. VAN DEN BERG, A. BROWN und J. C. VICKERMAN: *Evidence of a charge induced contribution to the sputtering yield of insulating and semiconducting materials*. Applied Physics Letters, 49(4):188–190, 1986.
- [152] NEIDHART, T., F. PICHLER, F. AUMAYR, HP. WINTER, M. SCHMID und P. VARGA: *Potential Sputtering of Lithium Fluoride by Slow Multicharged Ions*. Phys. Rev. Lett., 74(26):5280–5283, Jun 1995.
- [153] AUMAYR, F., P. VARGA und HP. WINTER: *Trapping Highly Charged Ions: Fundamentals and Applications*. Nova Science Publishers, Inc., 2001.
- [154] WILLIAMS, R. T., K. S. SONG, W. L. FAUST und C. H. LEUNG: *Off-center self-trapped excitons and creation of lattice defects in alkali halide crystals*. Phys. Rev. B, 33(10):7232–7240, May 1986.
- [155] WILLIAMS, R.T. und K.S. SONG: *The self-trapped exciton*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 51(7):679 – 716, 1990.
- [156] AUMAYR, F., J. BURGDÖRFER, G. HAYDERER, P. VARGA und HP. WINTER: *Evidence against the „Coulomb Explosion“ Model for Desorption from Insulator Surfaces by Slow Highly Charged Ions*. Physica Scripta, T80:240–242, 1999.
- [157] LEE, CHANGGU, XIAODING WEI, JEFFREY W. KYSAR und JAMES HONE: *Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene*. Science, 321(5887):385–388, 2008.
- [158] SINGH, J.P. und D. KANJILAL: *Nanoscale Spectroscopy and Its Applications to Semiconductor Research*, Band 588. Springer, Berlin, 2002.
- [159] TERADA, MASASHI, NOBUYUKI NAKAMURA, YOICHI NAKAI, YASUYUKI KANAI, SHUNSUKE OHTANI, KEN ICHIRO KOMAKI und YASUNORI YAMAZAKI: *Observation of an HCI-induced nano-dot on an HOPG surface with STM and AFM*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 235(1-4):452 – 455, 2005. The Physics of Highly Charged Ions.
- [160] DUVENBECK, A. und A. WUCHER: *Low-energy electronic excitation*

- in atomic collision cascades: A nonlinear transport model.* Phys. Rev. B, 72(16):165408, Oct 2005.
- [161] OSMANI, O., H. LEBIUS, B. RETHFELD und M. SCHLEBERGER: *Energy dissipation in insulators induced by swift heavy ions: A parameter study.* Laser and Particle Beams, submitted.
  - [162] EDA, G., G. FANCHINI und M. CHHOWALLA: *Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material.* nature nanotechnology, 3:270–274, 2008.
  - [163] AKCÖLTEKIN, E., T. PETERS, R. MEYER, A. DUVENBECK, M. KLUSMANN, I. MONNET, H. LEBIUS und M. SCHLEBERGER: *Creation of multiple nanodots by single ions.* Nature Nanotechnology, 2:290–294, 2007.
  - [164] UNIVERSITÉ CATHOLIQUE DE LOUVAIN, CORNING INCORPORATED. [www.abinit.org](http://www.abinit.org).
  - [165] FUCHS, M. und M. SCHEFFLER: *Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory.* Computer Physics Communications, 119(1):67 – 98, 1999.
  - [166] KAN, D., T. TERASHIMA, R. KANDA, A. MASUNO, K. TANAKA, S. CHU, H. KAN, A. ISHIZUMI, Y. KANEMITSU, Y. SHIMAKAWA und M. TAKANO: *Blue-light emission at room temperature from Ar<sup>+</sup>-irradiated SrTiO<sub>3</sub>.* Nature Materials, 4:816–819, 2005.
  - [167] LIU, J., R. NEUMANN, C. TRAUTMANN und C. MÜLLER: *Tracks of swift heavy ions in graphite studied by scanning tunneling microscopy.* Phys. Rev. B, 64(18):184115, Oct 2001.
  - [168] MORGAN, D.V. und L.T. CHADDERTON: *Fission fragment tracks in semiconducting layer structures.* Phil. Mag., 17:1135–1143, 1968.
  - [169] SHIMA, K., T. ISHIHARA, T. MIYOSHI und T. MIKUMO: *Equilibrium charge-state distributions of 35–146-MeV Cu ions behind carbon foils.* Phys. Rev. A, 28(4):2162–2168, Oct 1983.
  - [170] SHIMA, KUNIHIRO, NORIYOSHI KUNO und MIKIO YAMANOUCHI: *Systematics of equilibrium charge distributions of ions passing through a carbon foil over the ranges  $Z=4-92$  and  $E=0.02-6$  MeV/u.* Phys. Rev. A, 40(7):3557–3570, Oct 1989.
  - [171] DELAUNAY, M., M. FEHRINGER, R. GELLER, D. HITZ, P. VARGA und H. WINTER: *Electron emission from a metal surface bombarded by slow highly charged ions.* Phys. Rev. B, 35(9):4232–4235, Mar 1987.
  - [172] JENNISON, D. R., P. A. SCHULTZ und J. P. SULLIVAN: *Evidence for*

- interstitial hydrogen as the dominant electronic defect in nanometer alumina films.* Phys. Rev. B, 69(4):041405, Jan 2004.
- [173] ASHCROFT, N. und N. MERMIN: *Solid State Physics*. Nummer 2. Saunders, Philadelphia, 1976.
- [174] VARGA, P., W. HOFER und H. WINTER: *Auger neutralization of multiply charged noble gas ions at a tungsten surface.* Surface Science, 117(1-3):142 – 153, 1982.
- [175] BARAGIOLA, R.A., ALONSO. E.V., J. FERRON und A. OLIVAFIORIO: *Ion-induced electron emission from clean metals.* Surf. Sci., 90:240, 1979.
- [176] WANG, P., T.M. MEHLHORN und J.J. MCFARLANE: *A unified self-consistent model for calculating ion stopping power in ICF plasma.* PHYSICS OF PLASMAS, 5(8):2977–2987, August 1998.
- [177] MEYER, S., C. HEUSER, D. DIESING und A. WUCHER: *Kinetic electronic excitation of solids by fast-particle bombardment.* Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics), 78(3):035428, 2008.
- [178] MEDVED, D. B., P. MAHADEVAN und J. K. LAYTON: *Potential and Kinetic Electron Ejection from Molybdenum by Argon Ions and Neutral Atoms.* Phys. Rev., 129(5):2086–2087, Mar 1963.
- [179] KISHINESKIVSKY, L.M.: *Estimation of Electron Potential Emission Yield Dependence on Metal and Ion Parameters.* Radiation Effects, 19:23–27, 1973.
- [180] DUSHMAN, SAUL: *Thermionic Emission.* Rev. Mod. Phys., 2(4):381–476, Oct 1930.
- [181] DUSHMAN, SAUL: *Electron Emission from Metals as a Function of Temperature.* Phys. Rev., 21(6):623–636, Jun 1923.
- [182] RICHARDSON, O. W.: *Electron Emission from Metals as a Function of Temperature.* Phys. Rev., 23(2):153–155, Feb 1924.
- [183] ZWART, S.T. DE, A.G. DRENTJE, A.L. BOERS und R. MORGENTERN: *Electron emission induced by multiply charged Ar ions impinging on a tungsten surface.* Surface Science, 217(1-2):298 – 316, 1989.
- [184] KÖHRBRÜCK, R., K. SOMMER, J. P. BIRSACK, J. BLECKNEUHAUS, S. SCHIPPERS, P. RONCIN, D. LECLER, F. FREMONT und N. STOLTERFOHT: *Auger-electron emission from slow, highly charged ions interacting with solid Cu targets.* Phys. Rev. A, 45(7):4653–4660, Apr 1992.

- [185] MEHLHORN, W. und D. STAHLHERM: *Die Auger-Spektren der  $L_2$ - und  $L_3$ -Schale von Argon*. Z. Phys. A, 217:294, 1968.
- [186] WERME, L O, T BERGMARK und K SIEGBAHN: *The  $L_{2,3}MM$  Auger Spectrum of Argon*. Physica Scripta, 8(4):149–153, 1973.
- [187] KOVACS, DOMOCOS. private Kommunikation, 2009.
- [188] ZHANG, Z. und D.A. RABSON: *Diagnosis and location of pinhole defects in tunnel junctions using only electrical measurements*. Journal of Applied Physics, 95(1):199–203, 2004.
- [189] KLUSHIN, D. V., M. YU. GUSEV, S. A. LYSENKO und I. F. URZGIL'DIN: *Effect of the local electronic temperature on secondary-ion spectra*. Phys. Rev. B, 54(10):7062–7066, Sep 1996.
- [190] WUCHER, A.: *Formation of atomic secondary ions in sputtering*. Appl. Surf. Sci., 255:1194–1200, 2008.
- [191] ZSCHORNACK, G., V.P. OVSYANNIKOV, F. GROSSMANN und O.K. KOULTHACHEV: *Schutzrecht DE 00/03525 (6.10.2000) und Schutzrecht US 6.717.155 B1 (6.4.2004)*.
- [192] ULLMANN, FALK. private Kommunikation, 2008.
- [193] PIKIN, A.I., C.A. MORGAN, E.W. BELL, L.P. RATLIFF, D.A. CHURCH und J.D. GILLASPY: *A beam line for highly charged ions*. Rev. Sci. Instrum., 67:2528, 1996.
- [194] DAHL, DAVID A.: *SIMION 3D User's Manual*. INEEL, 2000.
- [195] HARTING, E. und F.H. READ: *Electrostatic Lenses*. Elsevier, New York, 1976.
- [196] DREEBIT GMBH: *Bedienungsanleitung Dresden-EBIT*, 2004.
- [197] DREEBIT GMBH: *Bedienungsanleitung Abbremsseinheit*, 2008.
- [198] HENKE, D. und H. TYROFF: *Ion optical system for transport and deceleration of highly charged ions*. Rev. Sci. Instrum., 67:1070, 1995.
- [199] TEICHERT, J. und J. VON BORANY: *Entwicklung einer Niederenergie Implantationskammer mit einem neuartigen Bremslinsensystem*. Technischer Bericht, Forschungszentrum Rossendorf, ISSN 1437-322X, 2001.
- [200] TIUNOV, M.A., B.M. FOMEL und B.P. JAKOVLEV: *SAM-P*. Technischer Bericht, Institute of Nuclear Physics, Novosibirsk, 1987.
- [201] GROSSMANN, F., R. HELLER, M. KRELLER, U. KENTSCH, S. LANDGRAF, V.P. OVSYANNIKOV, M. SCHMIDT, F. ULLMANN und G. ZSCHORNACK: *Production of highly charged ions in the range of*

- energy of  $10 V \cdot q$  up to MeV.* NIM B, 256:565, 2007.
- [202] LEBIUS, H., A. BRENAC, B.A. HUBER, L. MAUNOURY, F. GUSTAVO und D. CORMIER: *Highly charged ion beams at eV kinetic energies.* Rev. Sci. Instrum., 74(4):2276, April 2003.
- [203] HEDDLE, D.W.O.: *Electrostatic Lens Systems.* Hilger, Bristol, 1991.
- [204] SAVIN, D.W., P. BEIERSDORFER, S.M. KAHN, B.R. BECK, G.V. BROWN, M.F. GU, D.A. LIEHAHL und J.H. SCOFIELD: *Simulating a Maxwellian plasma using an electron beam ion trap.* Rev. Sci. Instrum., 71(9):3662, September 2000.
- [205] LOTZ, W.: *An Empirical Formula for the Electron-Impact Ionization Cross-Section.* Zeitschrift für Physik, 206:205–211, 1967.
- [206] ULLMANN, F.: *Untersuchung der Erzeugung hochgeladener Ionen in einer Raumtemperatur-Elektronenstrahl-Ionenfalle.* Doktorarbeit, Technische Universität Dresden, 2006.
- [207] DONETS, E.D.: *The Electron Beam Method of Production of Highly Charged Ions and Its Applications.* Physica Scripta, T3:11–18, 1983.
- [208] MÜLLER, ALFRED und REINHARD FRODL: *L-Shell Contributions to Multiple Ionization of  $Ar^{i+}$  Ions ( $i = 1, 2, 3$ ) by Electron Impact.* Phys. Rev. Lett., 44(1):29–32, Jan 1980.
- [209] MÜLLER, ALFRED und ERHARD SALZBORN: *Scaling of cross sections for multiple electron transfer to highly charged ions colliding with atoms and molecules.* Physics Letters A, 62(6):391 – 394, 1977.
- [210] AMPTEK INC. Angaben des Herstellers.





# Dankeschön!

Die Arbeit ist getan und an dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die fachlich und persönlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

An allererster Stelle bedanke ich mich bei **Prof. Dr. Marika Schleberger**. Sie hat mir die Möglichkeit zu dieser interessanten Promotion in ihrer noch sehr jungen Arbeitsgruppe gegeben. Sie hat mir ermöglicht, als einer ihrer Mitarbeiter an einem spannenden Thema zu arbeiten und mich dabei auch meiner Vorliebe für die Technik widmen zu können. Neben all der umfassenden und kompetenten fachlichen Betreuung möchte ich an dieser Stelle besonders erwähnen, dass ich mich als Mensch in ihrer Arbeitsgruppe immer sehr wohl gefühlt habe. Auch in persönlich unruhigen Zeiten war und ist Marika Schleberger als Betreuerin und Mensch unschlagbar.

Danken möchte ich auch **Prof. Dr. Friedrich „Fritz“ Aumayr** für die erfolgreiche Kooperation. Die Messungen an der TU Wien in seiner Arbeitsgruppe haben einen entscheidenden Beitrag zu dieser Arbeit geliefert. Dazu kommt noch, neben all den hilfreichen Diskussionen und der interessanten 3S-Tagung 2006, der Dank dafür, dass sich Fritz Aumayr dazu bereit erklärt hat, als Gutachter für diese Arbeit zur Verfügung zu stehen.

Mein Dank geht ebenfalls an **Prof. Dr. Michael Schreckenberger**, der sich kurzfristig und trotz seiner Position als Dekan der Fakultät für Physik dazu bereit erklärt hat, den Prüfungsvorsitz zu übernehmen.

Für die Messungen in Caen bedanke ich mich bei **Dr. Isabelle Monnet**, **Dr. Miriam Klusmann**, **Ender Akcöltekin** und **Dr. Henning Lebius** sowie den Mitarbeitern des CIRIL für die Unterstützung.

Für die Messungen in Wien bedanke ich mich bei **Dr. Stefan Meyer**, **Arthur Golczewski** und **Gregor Kowarik**. Ganz besonderer Dank geht in diesem Zusammenhang an **Dr. Domocos Kovacs** und **Dr. Detlef Diesing**, mit denen ich zusammen nach Wien reisen durfte. Von ihnen habe ich auch die MIMs und ganz viel Wissen über heiße Elektronen in den MIMs erhalten bis hin zur Anleitung der Simulationen zur Bestimmung der Elektronentemperatur. Insbesondere der Einsatz von Detlef Diesing als Projektleiter im SFB616 bei der Betreuung des wissenschaftlichen Nachwuchses war und ist unermüdlich.

In diesem Zusammenhang möchte ich mich auch bei **Prof. Dr. Andreas Wucher** bedanken, der mit seinen Fragen und Beiträgen immer einen großen Anteil am Erfolg der Treffen zur Diskussion der Messergebnisse geleistet hat. Seine Erfahrungen und sein Wissen um die Wechselwirkung von Ionen mit Oberflächen waren sehr hilfreich.

Mein Dank geht, und das ist keine Selbstverständlichkeit, an die **gesamte AG Schleberger**. Besonders erwähnen möchte ich an dieser Stelle **Christian Haake**, **Johannes Hopster** und **Valentin Sokolovsky** für die Zusammenarbeit im Labor. Bedanken möchte ich mich bei **Dr. Miriam Klusmann** für ein immenses Gedächtnis, viel Anregung, viele lustige Momente und der strengen Durchsicht dieser Arbeit. Ein Dank geht auch an **Manuela Wahl**, die zwar selten im Labor war, aber als „guter Geist“ der Arbeitsgruppe unersetzlich ist. Bei **Werner Saure** aus der AG Wucher bedanke ich mich für die technische Unterstützung bei noch so problematischen elektrischen Angelegenheiten und für jede geäußerte Kritik an den von mir gefertigten sicherheitskritischen Schaltungen, Kabeln und Verbindungen.

An dieser Stelle danke ich auch all denen, die zum Erfolg des **SFB616 - Energiedissipation an Oberflächen** beigetragen haben. Dieser SFB schuf mit dem Projekt A6: „Wechselwirkung hochgeladener Ionen mit Oberflächen“ ein fruchtbares Umfeld zum Gelingen dieser Arbeit.

Und damit sind längst noch nicht alle genannt, die es verdient hätten, an dieser Stelle genannt zu werden. Deshalb:

Danke, liebe(r) Tino, Marion, Sevilay, Andreas, Orkhan, Axel, Angela, Benedict, Fr. Dunke, Christian, Benno, den Jungs aus der Mechanik- und den Jungs aus der Elektronikwerkstatt,....

# Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die verwendeten Hilfsmittel und alle wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Der Doktorgrad eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) wird gemäß §1 Satz 2 der Promotionsordnung angestrebt.

Duisburg, den 2. Oktober 2009  
Thorsten Peters